DE LA

N° 23.

TRANSMISSION DE LA LUMIÈRE

PAR LES DISSOLUTIONS COLORÉES

ET DE SON

APPLICATION ANALYTIQUE

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue à la Faculté de médecine de Montpellier

LE 27 MARS 1886

PAR

Théodore MALOSSE

Né aux Sagnes (Ardèche)

Agrégé des Ecoles supérieures de Pharmacie

Officier du Metjidié

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR EN MÉDECINE

MONTPELLIER

IMPRIMERIE CRISTIN, SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5

SERRE ET RICOME, SUCCESSEURS

1886

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553210_0084

PERSONNEL DE LA FACULTÉ

MM. CASTAN Doyen.

GRASSET, Assesseur.

Professeurs.

	Messieurs :
Clinique médicale.	DUPRÉ (✠ C ✠).
Anatomie.	BENOIT (O. ✠ ✠).
Clinique médicale.	COMBAL (✠ ✠).
Clinique des maladies mentales et nerveuses.	CAVALIER (✠).
Physique médicale.	MOITESSIER (✠
Anatomie patholog. et histologie.	ESTOR
Médecine légale et toxicologie.	JAUMES.
Clinique chirurgicale.	DUBRUEIL (✠).
Chimie médicale et Pharmacie.	ENGEL.
Hygiène.	BERTIN-SANS.
Pathologie interne.	CASTAN.
Thérapeutique et Matière médic.	GRASSET.
Botanique et Histoire Natur. méd.	PLANCHON (✠ ✠).
Physiologie.	LANNEGRACE.
Clinique obstétricale et gynécologie	DUMAS (Léon).
Clinique chirurgicale.	TÉDENAT.
Opérations et appareils.	GRYNFELTT.
Pathologie externe (ch. de cours).	CHALOT.

Doyen honoraire : M. BENOIT (O. ✠ ✠).

Prof. honor. M. MARTINS (O. ✠).

Chargés de Cours de Cliniques annexes :

Clinique des maladies des enfants.	MM. BATLLE, agrégé.
Clinique des mal. syphilit. et cutan.	GAYRAUD, agrégé.
Clinique des maladies des vieillards.	HAMELIN (✠), agrégé.

Agrégés en Exercice.

Messieurs :	Messieurs :	Messieurs
GARIMOND.	CARRIEU.	REGIMBEAU (✠).
JACQUEMET.	MAIRET.	BLAISE.
GAYRAUD.	CHALOT.	BAUMEL.
DE GIRARD.	BIMAR.	VILLE.
SERRE.	MOSSÉ (✠).	GRANEL.

M. F.-J. BLAISE, Secrétaire.

Examinateurs de la Thèse :

MM. MOITESSIER, *président;*
ENGEL, professeur;
DE GIRARD, agrégé ;
VILLE, agrégé.

La Faculté de médecine de Montpellier déclare que les opinions émises dans les Dissertations qui lui sont présentées, doivent être considérées comme propres à leurs auteurs ; qu'elle n'entend leur donner aucune approbation ni improbation.

PRÉFACE

Ce travail n'est qu'un premier et très incomplet essai, un fragment de recherches générales que je m'étais proposées sur l'absorption de la lumière envisagée surtout dans ses rapports avec l'analyse qualitative et quantitative des dissolutions colorées.

Mon but était l'étude des diverses circonstances qui peuvent influer sur l'absorption. Telles sont principalement, en dehors de l'épaisseur et de la concentration, la nature du dissolvant, les mélanges, la température et la composition chimique (homologie, isologie, isomérie, substitutions de radicaux, etc.).

Appelé à d'autres occupations, j'ai dû, de trop bonne heure, suspendre mes recherches à peine commencées. Je me réserve de les reprendre.

Je remercie sincèrement M. le Professeur Crova de la bienveillance et de l'empressement avec lesquels il a bien voulu mettre à ma disposition ses conseils et le matériel nécessaire (spectrophotomètre, cuves, salle obscure, etc.).

DE LA TRANSMISSION DE LA LUMIÈRE

par les dissolutions colorées

ET DE SON APPLICATION ANALYTIQUE

I.

Introduction.

L'énergie radiante, directe ou réfléchie, n'arrive à la rétine qu'à travers des milieux interposés ; elle est donc déjà modifiée dans sa composition et dans son intensité ; les vibrations ont été individuellement plus ou moins affaiblies ou éteintes, et la sensation cérébrale (*lumière*), consécutive à l'impression rétinienne, est extrêmement variable de nature et de grandeur.

L'analyse spectrale étudie les rapports des sensations lumineuses avec la nature des corps producteurs ou modificateurs de l'énergie radiante. Dans ce but, elle dissocie celle-ci en ses éléments constituants et observe le spectre obtenu.

Les spectres sont distingués en deux sortes : spectres d'émission et spectres d'absorption. Les premiers caractérisent les corps incandescents, les seconds les milieux absorbants. Nous nous bornerons ici à l'étude de l'absorption par les dissolu-

tions colorées, envisagée surtout dans ses rapports avec l'analyse quantitative.

D'abord, on s'est contenté de constater dans les spectres d'absorption, l'absence ou l'affaiblissement approximatif de tels ou tels groupes de radiations et d'en tirer des applications à l'analyse qualitative. Mais aujourd'hui on mesure aussi l'intensité lumineuse en vue du dosage des dissolutions colorées. C'est l'application de la photométrie à l'analyse quantitative: comme point de départ invariable, on cherche en effet à produire l'égalité d'intensité lumineuse de deux plages contiguës. Pour cela, on fait varier les intensités, en modifiant l'épaisseur ou la dilution du liquide absorbant, en changeant les sections de passage de la lumière, ou en utilisant l'extinction graduelle à laquelle se prête la lumière polarisée, comme l'avait fait Arago dans ses déterminations photométriques (1).

Dans les procédés colorimétriques, on compare généralement des mélanges de lumières simples en proportions plus ou moins différentes; de là, des comparaisons difficiles et des mesures incertaines. Dans les procédés spectrophotométriques, au contraire, on décompose préalablement, par un prisme ou un réseau, les lumières à mesurer, et l'on ne compare que des portions correspondantes des spectres de chaque lumière.

L'idée de cette méthode est due à M. Govi (1850) qui a proposé aussi de polariser les lumières à angle droit et de les ramener à l'égalité d'intensité par la rotation d'un nicol analyseur, comme l'avait fait Arago.

Vierordt (2) s'est servi du principe de la décomposition proposé par M. Govi, en faisant varier les intensités lumineuses par des variations de largeur de la fente d'admission.

(1) F. Arago, *Œuvres complètes* (mém. scient.), t. I, p. 151.
(2) *Pogg. Ann.*, t. CXL, p. 172, 1870.

L'instrument de Vierordt ne donne que des résultats approchés. Si, en effet, la quantité de lumière admise par la fente est proportionnelle à sa largeur, les phénomènes de diffraction ne permettent pas à toute cette lumière de concourir à la formation de l'image spectrale et la portion utilisée varie elle-même avec la largeur de la fente; de plus, pour les fentes un peu larges, les spectres cessent d'être purs.

Les spectrophotomètres qui utilisent les lois de la polarisation sont bien plus précis. Ils sont de deux sortes, suivant la manière de constater l'égalité des deux images; dans les uns, on amène les plages au contact et on produit l'égalité des intensités par la rotation d'un nicol; c'est le principe des photomètres de Bouguer, de Foucault, de Becquerel, d'Arago, etc.; dans les autres, on fait empiéter les images l'une sur l'autre et on juge de leur égalité par la disparition de franges complémentaires provoquées dans les deux faisceaux superposés et polarisés à angle droit: c'est le principe de divers instruments de Babinet, Desains, etc., et du photomètre de Wilde.

Dans les instruments de la première sorte, on reçoit à travers le polariseur, tantôt un seul des deux spectres à comparer (spectrophotomètres d'Hüfner (1) et de Crova), tantôt les deux [spectrophotomètres de Glahn (2)]. Ce sont des spectroscopes à vision directe pourvus, *en avant*, du prisme dispersif, d'un polariseur et d'un analyseur.

La pièce essentielle du spectrophotomètre de M. Crova est un prisme *biréflecteur* (3) qui recouvre l'une des moitiés de

(1) *Journ. f. prakt. chem*,, n, F., Bd XVI.
(2) *Ann. der Physik.*, Bd. I, s. 353. 1877.
(3) *Ann. chim. phys.*, 5me série, t. XXII, 1881. — Le prisme biréflecteur de M. Crova est obtenu en opérant dans un prisme quadratique ($h=2b$) deux troncatures $\frac{1}{2}b$ 1/2, une en haut, l'autre en bas, alternes et assez profondes pour faire disparaître exactement les bases p. Celles-ci sont alors remplacées chacune par une face rectangulaire inclinée à 45° sur h, dans deux azimuts à angle droit. Le prisme est appliqué sur la fente de manière à ce qu'un rayon qui lui arrive perpendiculairement à l'axe du spectrophotomètre soit réfléchi par la première face de troncature parallèlement à la fente, et par la seconde suivant l'axe de l'appareil.

la fente, annule la polarisation elliptique par réflexion totale et donne une ligne de séparation très nette entre les deux spectres juxtaposés. La ligne de séparation était constituée, dans le spectrophotomètre primitif d'Hüfner, par le bord inférieur tranchant d'un miroir polariseur. Dans ces deux instruments, α étant l'angle des sections principales du polariseur et de l'analyseur, celui-ci réduit à $i \cos^2\alpha$ l'intensité i d'une radiation transmise par le polariseur et permet ainsi d'égaliser cette intensité avec celle de la même radiation affaiblie à travers le milieu absorbant.

Le polariseur de l'appareil de Glahn est un prisme biréfringent ou un prisme de Rochon ou de Wollaston; la fente est partagée en deux parties égales par une lame transversale de laiton noirci. On obtient ainsi quatre spectres polarisés deux à deux à angle droit. Pour une distance convenable de la fente, le spectre inférieur de la demi-fente supérieure devient tangent au spectre supérieur de la demi-fente inférieure. La rotation du nicol analyseur permet d'égaliser les deux plages monochromatiques adjacentes. Soient I l'intensité de la radiation λ du spectre inférieur de la demi-fente supérieure, i celle de la même radiation dans le spectre supérieur de la demi-fente inférieure, α l'angle des sections principales du nicol et du prisme biréfringent, on a

$$I \cos^2 \alpha = i \sin^2 \alpha$$

d'où

$$I = i \operatorname{tg}^2 \alpha$$

Le type des instruments de la deuxième sorte est celui de M. Trannin (1). Les deux lumières, réfléchies par deux prismes rectangles placés sur les deux moitiés de la fente du spectroscope, sont d'abord polarisées par un prisme de

(1) *Journ. de Phys.*, t. v, p. 297, 1876.

Foucault, puis traversent une lame de quartz parallèle à l'axe et un prisme de Wollaston. Ce système constitue, avec le restant du spectroscope, un producteur des franges de Fizeau et Foucault qui vont sillonner le spectre parallèlement aux raies de Fraunhofer. Mais le prisme biréfringent, en même temps qu'il concourt à la production des franges, dédouble l'image spectrale en deux spectres polarisés à angle droit, et où par conséquent les franges *alternent*. L'angle de ce prisme peut être choisi de telle sorte que la partie inférieure du spectre le moins dévié se superpose avec la partie supérieure du spectre le plus dévié. Dans cette partie commune les franges doivent s'évanouir si les deux spectres ont une intensité égale. On réalise cette égalité par la rotation d'un prisme de Foucault interposé entre le prisme de Wollaston et le prisme dispersif. Les mesures angulaires permettent, comme dans le spectrophotomètre de Glahn, d'évaluer les intensités.

Dès 1863, M. H. Schiff a eu l'idée d'appliquer le spectroscope à l'analyse quantitative des dissolutions colorées. Il déterminait d'abord empiriquement le degré de dilution, auquel apparaissait dans le spectre un phénomène nettement saisissable; la concentration approximative d'une liqueur était alors déduite de la dilution qu'avait nécessitée la reproduction de la réaction spectrale.

Preyer (1) se servit d'un procédé analogue pour le dosage de l'hémoglobine. Après avoir déterminé le titre d'une solution normale de cette substance susceptible de transmettre, sous l'épaisseur de 1^{cm} le vert dans la région *b* du spectre, il obtenait ensuite la richesse du sang en matière colorante en diluant dans une cuve épaisse de 1^{cm}, à l'aide d'une pipette divisée en centièmes de centimètres cubes, $1/2^{cc}$

(1) *Ann. der Chem. u. Pharm.* 1866, CXIV, 192.

de ce liquide, préalablement agité à l'air et s'arrêtant au moment où le vert se montrait dans la région indiquée.

Henning (1) disposait simultanément, devant la fente d'un appareil spectral, une solution normale de la matière colorante et la solution à essayer de la même substance ; il comparait les deux spectres d'absorption et en produisait l'égalité en variant les épaisseurs des liquides ; le rapport inverse des épaisseurs et des concentrations lui permettait alors de calculer le titre cherché.

Vierordt (2) a fait aussi servir la mesure de l'intensité des radiations transmises par les dissolutions colorées au dosage de ces dissolutions. Sa méthode repose sur ce que, d'après lui, la loi de transmission de la lumière, par une dissolution colorée d'épaisseur constante mais de concentration variable, est une logarithmique comme la loi de transmission par les milieux diaphanes, en fonction de l'épaisseur seule.

Si ce point de départ est exact, la méthode de Vierordt devient susceptible d'une très grande généralité. Toute substance colorée, soluble ou susceptible d'être engagée dans une combinaison colorée soluble, serait en effet spectrophotométriquement dosable ; on pourrait même doser de cette manière une foule de corps incolores, *par reste*, à l'aide d'autres corps colorés.

Mais c'est surtout dans le domaine de la physiologie, que la méthode serait appelée à rendre des services considérables, en raison de l'altérabilité et de la minime quantité des matières auxquelles on peut avoir affaire. Vierordt déjà, et beaucoup d'autres, en ont fait des applications nombreuses. M. Lambling (3), M. Branly (4), par exemple, la placent au premier rang pour le dosage de l'hémoglobine.

(1) *Pogg. Ann.*, t. CXLIX, s. 349.
(2) *Loc. cit.*
(3) Thèse de Nancy 1882.
(4) Thèse de Paris 1882, et *Journal de thérapeutique.*

Les divers procédés de dosage, fondés sur l'absorption de la lumière (procédés colorimétriques, procédés spectroscopiques de Preyer, Henning, etc), reposent tous sur la loi de Vierordt, dont nous parlons plus haut. De son exactitude dépend donc l'exactitude de ceux-ci ; c'est pour cela que nous avons cru devoir vérifier d'abord expérimentalement cette loi, avant de commencer nos recherches sur la transmission de la lumière par les dissolutions colorées..

II.

Disposition expérimentale

L'appareil dont j'ai fait usage est le spectrophotomètre de M. Crova. La figure représente la disposition expérimentale.

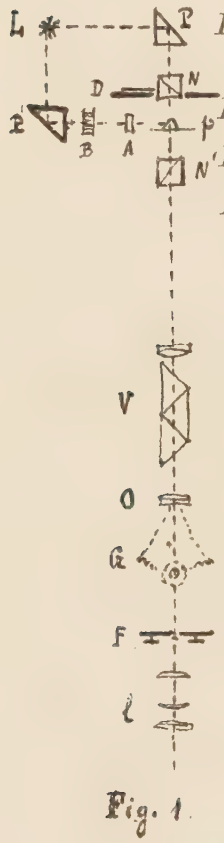


Fig. 1.

L source lumineuse (lampe à pétrole).

P prisme réflecteur, renvoyant la lumière dans le spectrophotomètre.

P' prisme réfléchissant la lumière à travers

B une solution d'alun, et

A le milieu absorbant, sur

p le prisme biréflecteur de M. Crova, qui recouvre une moitié de la fente objective.

N polariseur, un nicol mobile au centre de

D disque gradué.

N' analyseur.

V prisme à vision directe.

O objectif de la lunette.

l oculaire.

F fente oculaire.

G échelle du spectrophotomètre dont on a dressé la courbe de correspondance avec les longueurs d'onde.

On pointe l'oculaire sur la fente oculaire et la lunette sur la fente objective de manière à voir très nette la ligne de séparation des deux spectres. On amène l'index du vernier sur le trait de la graduation qui correspond à $\lambda = 589^{\mu}$ et le bord tranchant de l'une des lames qui limitent la fente oculaire en contact avec la raie du sodium ; on fixe cette lame et on n'y touche plus sous peine d'un nouveau réglage. On rapproche convenablement et on fixe la deuxième lame. Il suffit alors de mouvoir la lunette et d'amener le zéro du vernier sur tel ou tel trait de la graduation pour limiter une région spectrale définie par sa longueur d'onde moyenne.

Le prisme de M. Crova doit être disposé sur la demi-fente qu'il recouvre, de manière à produire un spectre très pur séparé du spectre direct par une ligne parfaitement nette et perpendiculaire à la fente.

On éteint le spectre correspondant au prisme biréflecteur, en déplaçant simplement le prisme P' ; on amène le zéro du vernier sur le zéro du disque et la section principale de l'analyseur à angle droit avec celle du polariseur, puis on tourne le plan de vibration du polariseur à 45° de l'azimut d'extinction.

On envoie la lumière sur le prisme biréflecteur à travers la cuve à alun et la cuve à absorption remplie d'eau distillée; puis agissant sur les prismes P et P', on produit l'égalité d'intensité des plages contiguës isolées sur les deux spectres par la fente oculaire. Cette égalité, obtenue pour un λ, se maintient pour tous, comme on peut le constater, en déplaçant la lunette de manière à observer toute l'étendue du spectre. L'intensité lumineuse est proportionnelle à $\sin^2 45$. On la prend pour unité.

On interpose le milieu absorbant en remplaçant l'eau de la cuve par la dissolution colorée. La plage correspondante

s'assombrit. On assombrit à son tour la plage homologue restée brillante du spectre direct, en tournant l'analyseur progressivement et s'arrêtant aussi exactement que possible à la position qui produit l'égalité d'intensité des deux plages. On lit l'angle des plans de vibration des deux nicols. Soit α cet angle, l'intensité transmise est $\frac{sin^2 \alpha}{sin^2 45}$. Pour éviter des pertes de temps, j'ai calculé d'avance et consigné dans la table suivante les valeurs de $\frac{sin^2 \alpha}{sin^2 45}$ pour des valeurs de α croissant par 0°30' de 0° à 45°.

α	$\frac{sin^2\,\alpha}{sin^2\,45}$	α	$\frac{sin^2\,\alpha}{sin^2\,45}$
1°	0,000557	24°	0,3315
1°30'	0,001513	24°30'	0,3448
2°	0,00245	25°	0,3580
2°30'	0,00393	25°30'	0,3710
3°	0,00541	26°	0,3840
3°30'	0,00761	26°30'	0,3985
4°	0,00981	27°	0,4130
4°30'	0,01245	27°30'	0,4260
5°	0,0151	28°	0,4400
5°30'	0,018625	28°30'	0,4555
6°	0,02215	29°	0,4710
6°30'	0,02598	29°30'	0,4855
7°	0,0298	30°	0,5000
7°30'	0,0345	30°30'	0,5150
8°	0,0387	31°	0,5310
8°30'	0,0437	31°30'	0,5465
9°	0 0487	32°	0,5620
9°30'	0,0547	32°30'	0,5760
10°	0,0603	33°	0,5900
10°30'	0,0668	33°30'	0,6035
11°	0,0730	34°	0,6170
11°30'	0,0798	34°30'	0,6380
12°	0,0866	35°	0,6590
12°30'	0,0943	35°30'	0,6750
13°	0,1020	36°	0,6920
13°30'	0,1098	36°30'	0,7085
14°	0,1170	37°	0,7250
14°30'	0,1250	37°30'	0,7420
15°	0,1340	38°	0,7590
15°30'	0,1434	38°30'	0,7750
16°	0,1525	39°	0,7920
16°30'	0,1618	39°30'	0,8090
17°	0,1710	40°	0,8270
17°30'	0,1810	40°30'	0,8440
18°	0,1910	41°	0,8610
18°30'	0,2020	41°30'	0,8780
19°	0,2130	42°	0,8950
19°30'	0,2235	42°30'	0,9130
20°	0,2340	43°	0,9310
20°30'	0,2453	43°30'	0,9480
21°	0,2565	44°	0,9660
21°30'	0,2687	44°30'	0,9830
22°	0,2810	45°	1,0000
22°30'	0,2935		
23°	0,3060		
23°30'	0,3190		

Cette table montre qu'une différence constante dans l'intensité ne s'accuse pas par une différence constante dans l'angle que fait le plan de vibration du polariseur avec le plan de polarisation de l'analyseur. On devait du reste s'y attendre, car :

$$I = sin^2\alpha$$
$$I + dI = sin^2(\alpha + d\alpha)$$
$$dI = sin\, 2\alpha\, d\alpha$$

Par conséquent :

La variation dI, pour une même variation $d\alpha$, est proportionnelle à $sin\, 2\alpha$: elle croît donc progressivement de 0 à $d\alpha$, à mesure que $sin\, 2\alpha$ croît de 0 à 1 ou α de 0° à 45°.

La variation $d\alpha$ qui produit une variation dI constante, est en raison inverse de $sin\, 2\alpha$: elle croît donc continûment de dI à ∞, à mesure que $sin\, 2\alpha$ décroît de 1 à 0 ou α de 45° à 0°.

Cuves. — Les cuves dont je me suis généralement servi sont des cylindres à parois épaisses et à bases exactement aplanies. Des lames de verre, minces et aussi transparentes que possible, appliquées sur ces bases, y adhèrent et complètent la cuve. Une troncature parallèle à l'une des génératrices du cylindre, sert à l'appareil de base de sustentation. Une ouverture cylindrique percée à la partie supérieure permet, à l'aide d'une pipette effilée, d'introduire ou de retirer le liquide. Un bouchon à l'émeri ferme au besoin cette ouverture. Le tout est introduit, au moment de l'observation, dans une monture qui maintient en place les lames. Ces cuves présentent le grand avantage d'un nettoyage facile.

Pour opérer sous des épaisseurs variables, j'ai employé, soit le lactoscope de Donné, soit une cuve que M. Crova avait imaginée en vue de recherches spéciales.

La cuve de M. Crova reproduisait essentiellement la disposition du lactoscope. Elle consistait en deux cylindres

rentrant l'un dans l'autre, fermés chacun à une extrémité par une glace à faces parallèles.

Les deux glaces pouvaient être amenées exactement au contact (apparition des anneaux de Newton) ou écartées à une distance qui se lisait sur une règle graduée ; le mouvement était produit par un pignon actionnant une crémaillère. Le cylindre intérieur était noirci en dedans. Un dispositif spécial permettait à la cuve de se remplir quand on écartait les glaces à partir du contact et de se vider à mesure qu'on les rapprochait.

Quelle que soit la forme de la cuve, il importe de la disposer de manière à ce que la lumière la traverse normalement aux faces d'entrée et de sortie. S'il en est autrement, l'épaisseur du milieu absorbant n'est pas donnée par la distance des faces internes des lames obturatrices.

Source lumineuse. — La source lumineuse doit rester constante pendant une série de déterminations. La lampe à pétrole dont je me suis servi se maintenait telle pendant au moins deux heures. Je n'ai pas réussi avec le gaz, même en employant des régulateurs.

Il importe d'empêcher le milieu absorbant de s'échauffer; or, la cuve à alun, qui arrête les radiations infra-rouges, permet d'atteindre ce but.

III.

Loi des épaisseurs.

La loi qui lie l'intensité lumineuse transmise à l'épaisseur du milieu traversé est considérée comme une loi logarithmique (1).

(1) Biot (Mémoires de l'Académie des Sciences., t. XIV, p. 466) a trouvé de la manière suivante la loi d'absorption dans une lame diathermane : considérons d'abord une radiation simple, d'intensité I, normale à la lame. Une réflexion à la surface d'entrée, diminuant l'intensité dans le rapport r, réduit à $I(1-r)$ la portion introduite sur laquelle s'exercera la propriété absorbante. La fraction de l'intensité qui ne sera pas absorbée sera une certaine fonction inconnue $\varphi(e)$ de l'épaisseur e. L'intensité du rayon, quand il se présentera à la deuxième face, sera donc $I(1-r)\varphi(e)$. Une nouvelle réflexion diminuant celle-ci dans le rapport r', l'intensité émergente sera :

$$I(1-r)(1-r')\varphi(e)$$

Si une deuxième lame de même matière que la première, et d'épaisseur e', est traversée par le rayon, l'intensité émergente sera :

$$i = I(1-r)^2(1-r')^2\varphi(e)\varphi(e')$$

Supposons maintenant que la même radiation traverse une lame, toujours de même substance et d'épaisseur $e+e'$, l'intensité émergente sera :

$$i' = I(1-r)(1-r')\varphi(e+e')$$

Or, l'expérience donne $i = (1-r)(1-r')i'$. L'absorption est donc la même dans les deux plaques, séparées ou réunies en une seule ; le facteur $(1-r)(1-r')$ représentant la perte éprouvée aux deux faces de plus, quand les lames sont séparées, on a donc :

$$\varphi(e+e') = \varphi(e)\varphi(e')$$

Or, cette égalité ne peut subsister, comme l'a démontré Poisson, qu'en posant $\varphi(e) = a^e$, et l'on a bien alors $\varphi(e)\varphi(e') = a^e.a^{e'} = a^{e+e'}$. L'intensité du rayon qui sort d'une lame d'épaisseur e, est donc :

$$i = I(1-r)(1-r')a^e$$

équation qui représente une logarithmique.

I.

$CuSO^4, 5aq$ 6 gr dans 100 cc de dissolution

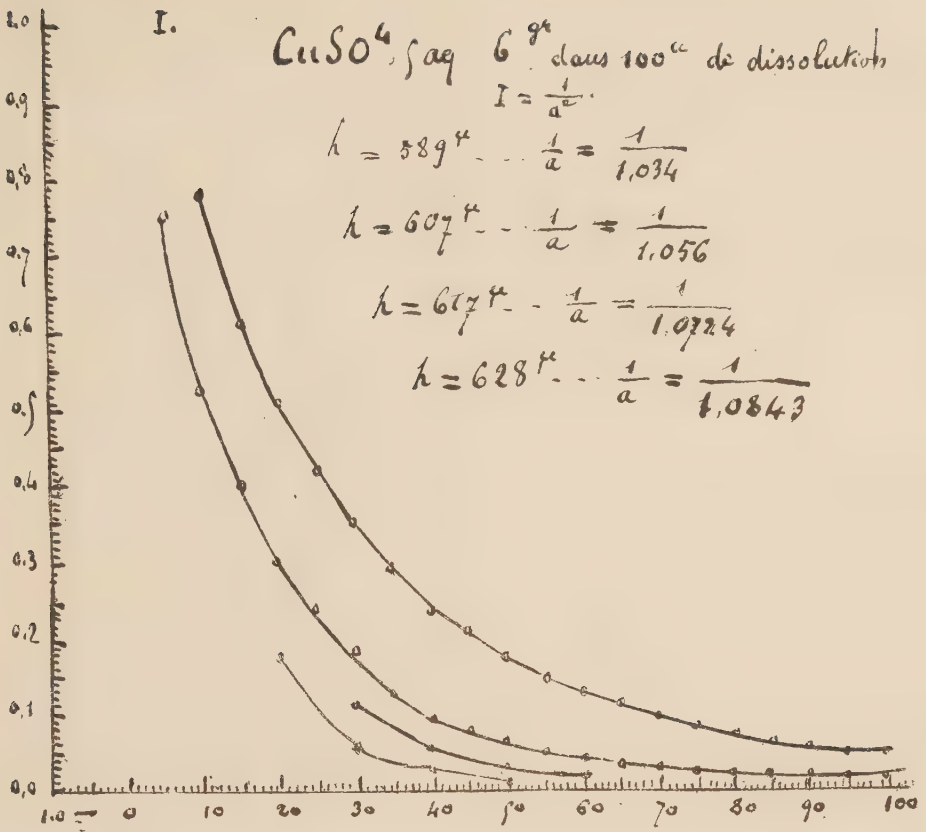
$I = \frac{1}{a^2}$.

$\lambda = 589\mu \ldots \frac{1}{a} = \frac{1}{1,034}$

$\lambda = 607\mu \ldots \frac{1}{a} = \frac{1}{1,056}$

$\lambda = 617\mu \ldots \frac{1}{a} = \frac{1}{1,0724}$

$\lambda = 628\mu \ldots \frac{1}{a} = \frac{1}{1,0843}$



$CuSO^4.5aq \ldots I = \frac{1}{a^2}$.

a. b. c - 4 gr. dans 100 cc

d - x gr " "

e - 2 gr " "

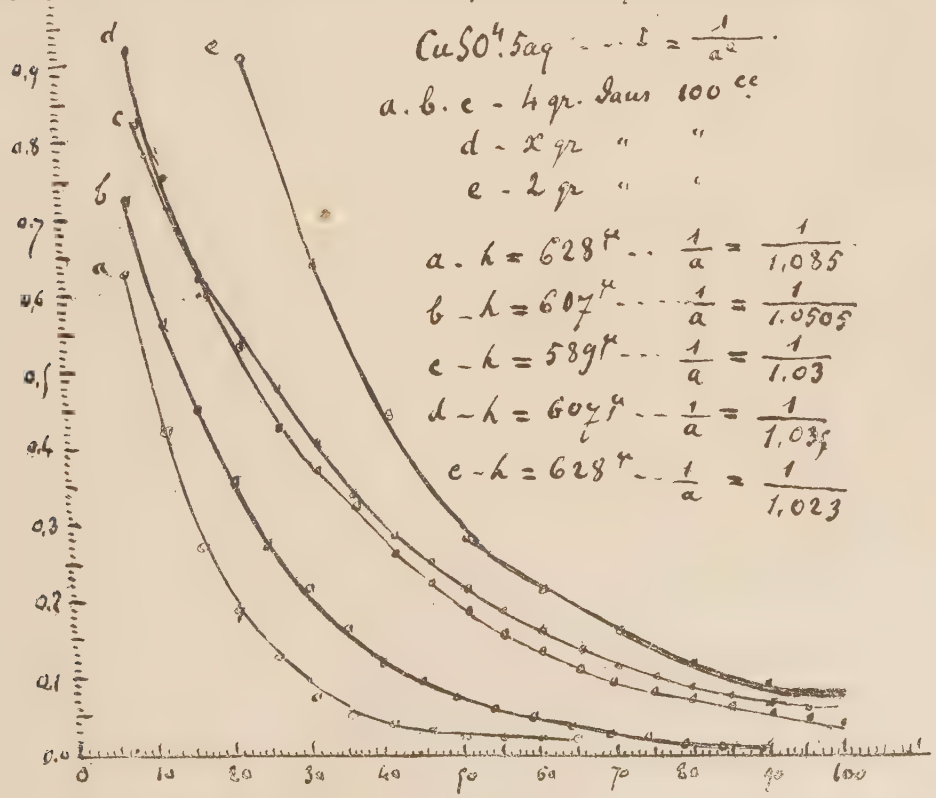
a. $\lambda = 628\mu \ldots \frac{1}{a} = \frac{1}{1,085}$

b - $\lambda = 607\mu \ldots \frac{1}{a} = \frac{1}{1,0505}$

c - $\lambda = 589\mu \ldots \frac{1}{a} = \frac{1}{1,03}$

d - $\lambda = 607\mu \ldots \frac{1}{a} = \frac{1}{1,035}$

e - $\lambda = 628\mu \ldots \frac{1}{a} = \frac{1}{1,023}$



I.

$K^2Cr^2O^7$.

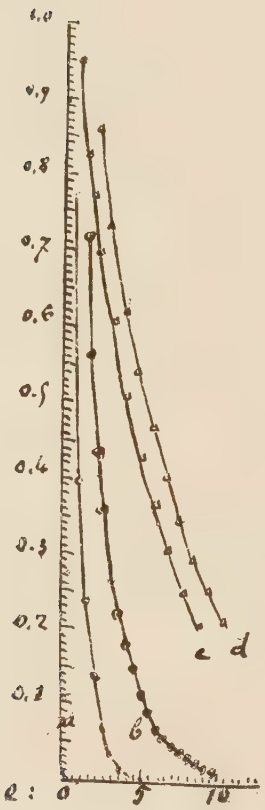
$$I = \frac{1}{a^2}.$$

c a. $h = 524^{\mu\mu} - \frac{1}{a} = \frac{1}{2.61}$ (5%)

b - $h = 536^{\mu\mu} - \frac{1}{a} = \frac{1}{1,551}$ (5%)

c - $h = 536^{\mu\mu} - \frac{1}{a} = \frac{1}{1,185}$ (2%)

d - $h = 536^{\mu\mu} - \frac{1}{a} = \frac{1}{1,167}$ (1.5%)



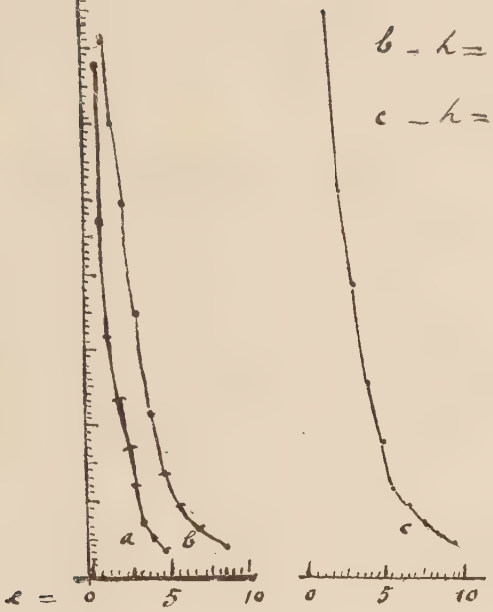
I.

$CuSO^4$, 5 aq. concentrations diverses. $I = \frac{1}{a^2}$

a. $\lambda = 654^{\mu}$, $\frac{1}{a} = \frac{1}{2,15}$.

b – $\lambda = 654^{\mu}$, $\frac{1}{a} = \frac{1}{1,47}$

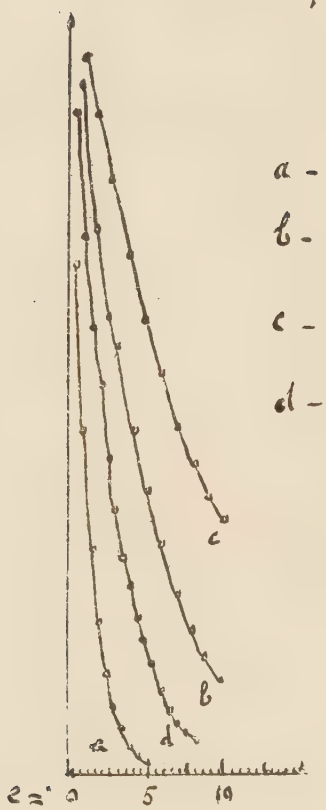
c – $\lambda = 654^{\mu}$, $\frac{1}{a} = \frac{1}{1,41}$



I.

$CuSO^4, 5aq$ Concentrations Diverses.

$I = \frac{1}{a^2}$



a - $\lambda = 6544^{\mu}$ - $\frac{1}{a} = \frac{1}{2,191}$

b - $\lambda = 6544^{\mu}$ - $\frac{1}{a} = \frac{1}{1,215}$

c - $\lambda = 6544^{\mu}$ - $\frac{1}{a} = \frac{1}{1,101}$

d - $\lambda = 6147^{\mu}$ - $\frac{1}{a} = \frac{1}{1,427}$

Bien que l'exactitude de cette loi puisse être considérée comme acquise (1), j'ai tenu à la vérifier : le spectrophotomètre permet en effet de le faire dans des conditions de commodité et de précision difficiles à réaliser autrement ; d'ailleurs, le degré d'approximation obtenu devait servir à juger la valeur des résultats ultérieurs.

J'ai varié les conditions expérimentales en variant les λ et les liquides ; ces derniers étaient des dissolutions colorées à divers degrés de concentration.

Voici, à titre d'exemple, les détails d'une expérience sur une dissolution de sulfate de cuivre et pour la longueur d'onde 589. Les cinq colonnes du tableau représentent respectivement les épaisseurs, les angles qui produisent l'égalité d'intensité des plages, la moyenne des lectures, les intensités, les *log a* déduits de la loi $I = \frac{1}{a^e}$ supposée exacte, les valeurs de $\frac{1}{a}$.

Considérons maintenant un faisceau composé de radiations différentes ; soient I, I' I''..., leurs intensités respectives, et a, a' a''... leurs coefficients de transmission dans un milieu d'épaisseur e, l'intensité i' du faisceau à sa sortie sera la somme des intensités de chaque radiation en particulier, et l'on aura :

$$i'' = (1-r)\,(1-r')\,(I\,a^e + I'a'^e + I''a''^e + \ldots)$$

(1) La vérification expérimentale en a été faite surtout : *calorifiquement* par Masson et Jamin qui reprirent les travaux commencés par Herschel et continués par Melloni ; *optiquement*, par Masson et Jamin ; *actinométriquement* par Becquerel.

Elle est une conséquence mathématique de la théorie électromagnétique de la lumière.

Dissolution de sulfate de cuivre

6 grammes de $CuSO^4$, 5 aq dans 100 c c de liqueur

e	Lectures	α	$I = \frac{1}{a^n}$	$Log\ a$	$\frac{1}{a}$
100 mm	8° 8°30' 8°25'	8°18'	0,04	0,0140	$\frac{1}{1,033}$
95	9°10' 9°10'	9°10'	0,052	0,0136	$\frac{1}{1,032}$
90	9°20' 9°30' 9°15'	9°22'	0,055	0,0140	$\frac{1}{1,033}$
85	10°10' 9°45'	9°58'	0,061	0,0143	$\frac{1}{1,034}$
80	10°45' 10°55'	10°50'	0,071	0,0144	$\frac{1}{1,034}$
75	12°10' 11°30'	11°50'	0,086	0,0142	$\frac{1}{1,033}$
70	13° 13°45'	13°22'	0,094	0,0142	$\frac{1}{1,033}$
65	13°55' 14°	13°58'	0,117	0,0143	$\frac{1}{1,034}$
60	15° 15°10'	15°5'	0,134	0,0146	$\frac{1}{1,034}$
55	16°	16°	0,153	0,0148	$\frac{1}{1,035}$
50	18° 17°30'	17°15'	0,18	0,0149	$\frac{1}{1,035}$
45	19°10' 19°50'	19°30'	0,213	0,0155	$\frac{1}{1,036}$
40	20°45' 20° 20°10'	20°18'	0,24	0,0150	$\frac{1}{1,035}$
35	23° 22°10' 23°	22°47'	0,30	0,0148	$\frac{1}{1,035}$
30	25° 25°20'	25°10'	0,36	0,0148	$\frac{1}{1,035}$
25	27°30' 27°45'	27°37'	0,43	0,0148	$\frac{1}{1,035}$
20	30°30' 31°	30°45'	0,52	0,0144	$\frac{1}{1,034}$
15	34° 34°20'	34°10'	0,62	0,0131	$\frac{1}{1,031}$
10	37°10' 36°35' 37°5'	37°	0,72	0,0143	$\frac{1}{1,034}$
5	37°15' 38° 39°	37°53'	0,75		

On voit que $\frac{1}{a}$ est une constante, et cette constance est la vérification cherchée.

La planche I contient diverses courbes obtenues de cette manière. Les abscisses représentent les épaisseurs, et les ordonnées les intensités. Toutes sont des logarithmiques pour lesquelles j'ai indiqué lesvaleurs de la constante $\frac{1}{a}$.

IV.

Loi des concentrations.

Partant des travaux de Lambert sur l'absorption de la lumière par un nombre quelconque de verres diaphanes, et se fondant d'ailleurs sur des expériences de Beer et sur ses recherches personnelles, Vierordt établit en principe que la transmission de la lumière par les dissolutions colorées a lieu suivant une fonction logarithmique de la concentration (1).

(1) «Meinens Wissens hat zuerst Beer Durch Versuche zu zeigen gesucht, dass die Schwæchung der optischen Wirksamkeit des Lichtes von der Dicke der durchstrahlten Lòsung abhangt, d. h. dem Lambert'schen Gesetz folgt.

»Daraus ergiebt sich aber auch, dass der Coëfficient der Lichtschwæchung denselben Werth zeigen muss bei doppelter Dicke der absorbirender Flüssigkeitsschicht von einfacher concentration und bei einfacher Dicke dieser Schicht, aber doppelter concentration. Diese Folgerungen bedürfen aber gar sehr der vielseitigsten Prüfung und es wird der grœsste Theil des experimentellen Inhaltes dieser schrift Antwort auf diese Frage geben. Eine leichte Ueberlegung zeigt, dass die Folgerung nur für wirklich homogenes Licht aufgestellt werden kaun; vorest wollen wir sie als bewiesen annehmen.

»Bezeichnen wir den Lichtschwæchungs coëfficient für die beliebig gewæhlte concentrationseinheit einer gefærbten Lœsung mit b, sohat dass Licht nach seinem Durchgang durch eine Losung von n concentration die Stærke $= b^n$, gleiche Dicke der durchstrahlten Flüssigkeitsschicten in beiden Fællen vorausgesetz. Es versteht sich, dass b bloss den Schwæchungscoëfficienten der aktiven (færbigen) substanz ansdrückt. Demnach ist die noch übrig bleibende Lichtstârke l, für jedwede concentration e der Lœsung $= b^e$, also

$$log\ l = c\ log\ b.$$

»(Die Auwendung des spectralapparates zur Photometrie dev absorptions spectren und zur quantitativem chenischen analyse. Von Dr Karl Vierordt Tübingen 1873,— s. 26, 27.)»

Comme conséquence, l'effet optique d'une dissolution colorée, sous l'épaisseur e et la concentration x, est identique à l'effet optique d'une dissolution de la même matière absorbante sous l'épaisseur $\frac{e}{n}$ et la concentration $n\,x$.

En d'autres termes, le dissolvant serait sans action optique sur la substance dissoute ; celle-ci conserverait, en dissolution simple, ses propriétés absorbantes inaltérées ; l'absorption qu'une radiation déterminée éprouverait à travers une dissolution colorée, dépendrait uniquement du nombre des molécules absorbantes et non, par exemple, de leurs distances relatives.

Partant de ce qui se passe avec le pouvoir rotatoire spécifique, que le dissolvant modifie généralement de manière à en faire une fonction parabolique de la concentration, je me suis demandé, par analogie, si la loi de Vierordt était bien aussi simple que l'avait formulé son auteur.

L'hypothèse que dans une dissolution d'une substance douée du pouvoir absorbant, comme dans une dissolution d'une substance douée du pouvoir rotatoire, les molécules du dissolvant et de la matière dissoute se groupaient de manière à constituer, dans chaque cas, un milieu physique dépendant des proportions relatives des corps en présence, m'a paru plus probable.

Des expériences de Gladstone déjà anciennes, relatives à l'action de l'eau sur les sels solubles, m'ont d'ailleurs semblé donner un appui à cette manière de voir. Observant à travers un cylindre obturé à ses extrémités par des glaces, la lumière transmise par des dissolutions salines contenant *une même quantité de sel sous des dilutions diverses*, Gladstone a constaté tantôt des couleurs identiques, quelles que fussent les dilutions, *tantôt des couleurs différentes* : c'est ainsi que par une dilution croissante, les solutions de sulfocyanate ferrique

passaient du rouge intense à l'orange ; celles du chlorure de nickel, du vert-jaunâtre au vert-bleuâtre, et celles des chlorure et bromure de cuivre, du vert au bleu (1).

Du reste, de ce que (expérience de Beer) la loi de la transmission de la lumière par les dissolutions colorées est une fonction logarithmique de l'épaisseur, il ne s'ensuit pas, comme semble le dire Vierordt (2), qu'elle doive être aussi une fonction logarithmique de la concentration.

Dans ces conditions, abstraction faite de l'intérêt théorique même de la loi de Vierordt, ses applications analytiques déjà faites ou possibles dans le domaine de la physiologie, de la médecine et de la chimie, m'ont paru assez considérables pour motiver sa vérification par les procédés spectrophotométriques actuels.

Soient p et q les poids de matière colorante et d'eau contenus dans l'unité de poids d'une dissolution de cette matière, on a :

$$p = 1 - q$$

Si l'absorption de la liqueur obéit à la loi formulée par Vierordt, l'intensité transmise à travers l'unité d'épaisseur doit avoir pour expression générale :

$$I_q = \frac{1}{a^{1-q}}$$

Donnons à q ses deux valeurs extrêmes 0 et 1, la formule devient respectivement :

$$I_0 = \frac{1}{a}$$

$$I_1 = \frac{1}{a^0} = 1$$

(1) *Chem. Gaz.* 1858, 97 ; *Phil. Mag.* (4) XVI, 66 ; *Inst.* 1858, 312 ; *Chem. Soc. Qu. I*, XI, 36.

(2) Diese Abhængigkeit (Intensitætsverlust von der Concentration der Lœsung) folgt aus den, schon von Lambert entwickelten, Normen der Lœchtabsorption durch beliebig viele diaphane Glæser — Vierordt, *loc. cit.* s. 26.

et représente les intensités transmises sous l'unité d'épaisseur, successivement par la substance solide et par le dissolvant. Celui-ci étant supposé absolument transparent (du moins sous l'épaisseur et pour le λ considérés), on a :

$$I_1 = 1$$

Il n'est expérimentalement pas possible de mesurer l'intensité I pour une valeur quelconque de q comprise entre 0 et 1. On est évidemment limité par la solubilité de la substance. Or, soit π le poids d'eau contenu dans l'unité de poids de la dissolution supposée saturée à la température de l'expérience. La détermination de I est réalisable pour toute valeur de q, comprise entre 1 et π; elle est irréalisable pour toute valeur de q comprise entre π et 0. Les limites de l'interpolation sont 1 et π, et celles de l'extrapolation π et 0. Il est vrai qu'en opérant sur des dissolutions de substances diverses on varie le champ d'interpolation. D'ailleurs, il est des corps susceptibles d'être examinés à l'état solide et en dissolution, et dans ce cas le champ d'extrapolation disparaîtrait.

J'ai expérimenté pour des λ divers sur des dissolutions aqueuses diversement concentrées, de bichromate de potassium, de sulfate de cuivre, de chlorure de cobalt, de chlorure de nickel, de chlorure ferrique, de ferrocyanure de potassium, d'iode dans KI, sur la liqueur de violette, etc.

Voici, comme exemple, les détails d'une expérience sur le chlorure de cobalt pour le λ 543 (épaisseur de la cuve = $7^{mm}4$).

p	$\frac{1}{a^p}$	$\log a$	$\frac{1}{a}$
200 mgr	0,025	0,0080	$\frac{1}{1,0186}$
180	0,038	0,0080	$\frac{1}{1,0186}$
160	0,06	0,0076	$\frac{1}{1,0177}$
140	0,08	0,0078	$\frac{1}{1,0180}$
120	0,12	0,0077	$\frac{1}{1,0179}$
100	0,165	0,0078	$\frac{1}{1,0180}$
80	0,24	0,0077	$\frac{1}{1,0179}$
60	0,37	0,0072	$\frac{1}{1,1068}$
40	0,515	0,0072	$\frac{1}{1,0168}$
20	0,76	0,0059	$\frac{1}{1,0138}$
	Moyennes..	0,0075	$\frac{1}{1,0174}$

La comparaison des résultats trouvés montre que le coefficient de transmission du $CoCl^2$ pour le λ 543, se maintient très sensiblement constant tant que l'intensité transmise ne dépasse pas environ la moitié de l'intensité incidente; mais, au delà, se manifeste une chute brusque. Or, il en a

II.

Solution officinale de perchlorure de fer.

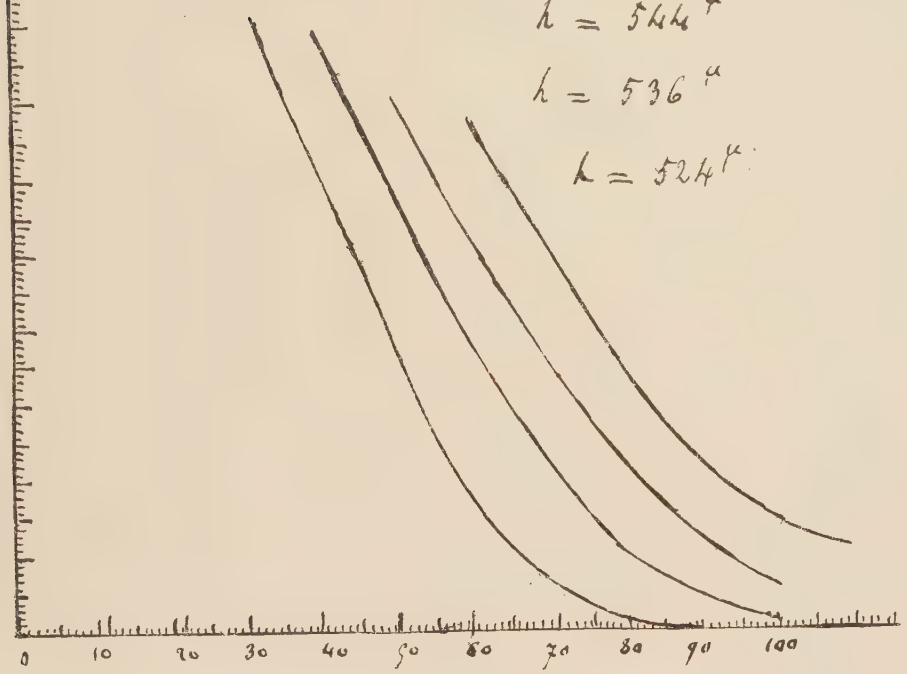
$I = \frac{1}{a^x}$?

$\lambda = 550^{\mu}$

$\lambda = 544^{\mu}$

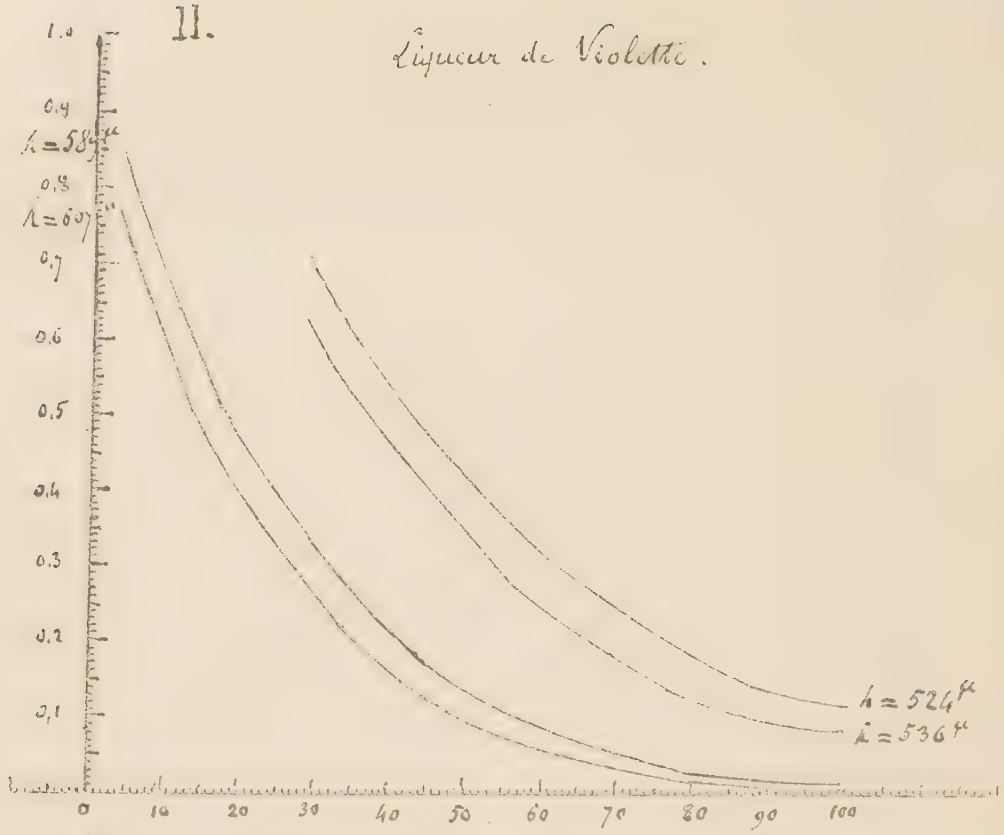
$\lambda = 536^{\mu}$

$\lambda = 524^{\mu}$



II.

Liqueur de Violette.



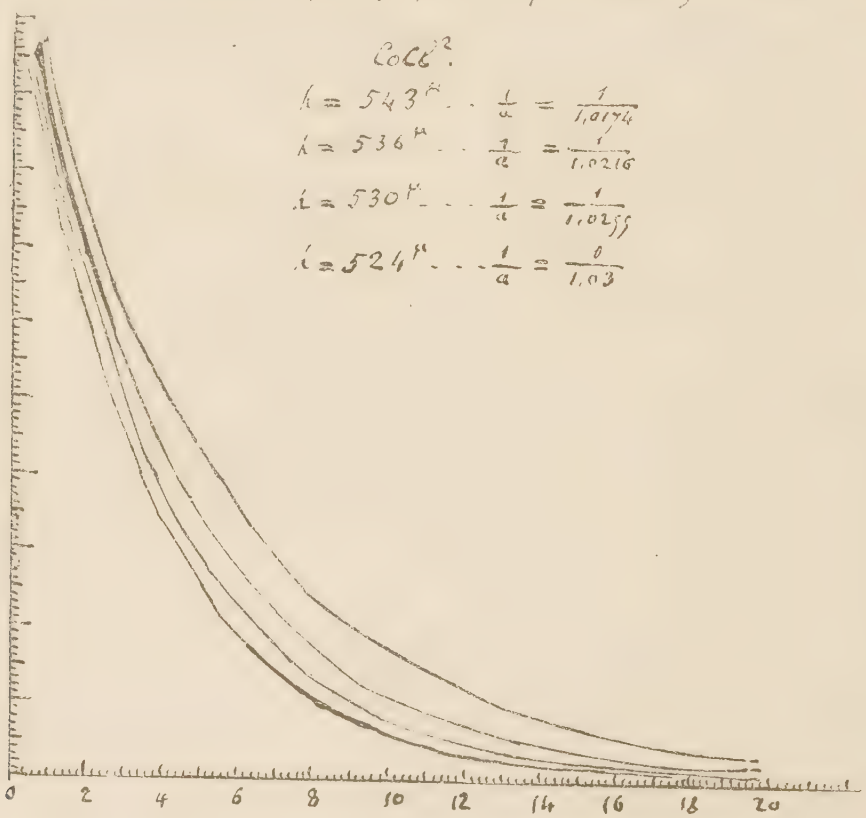
$CoCl^2$.

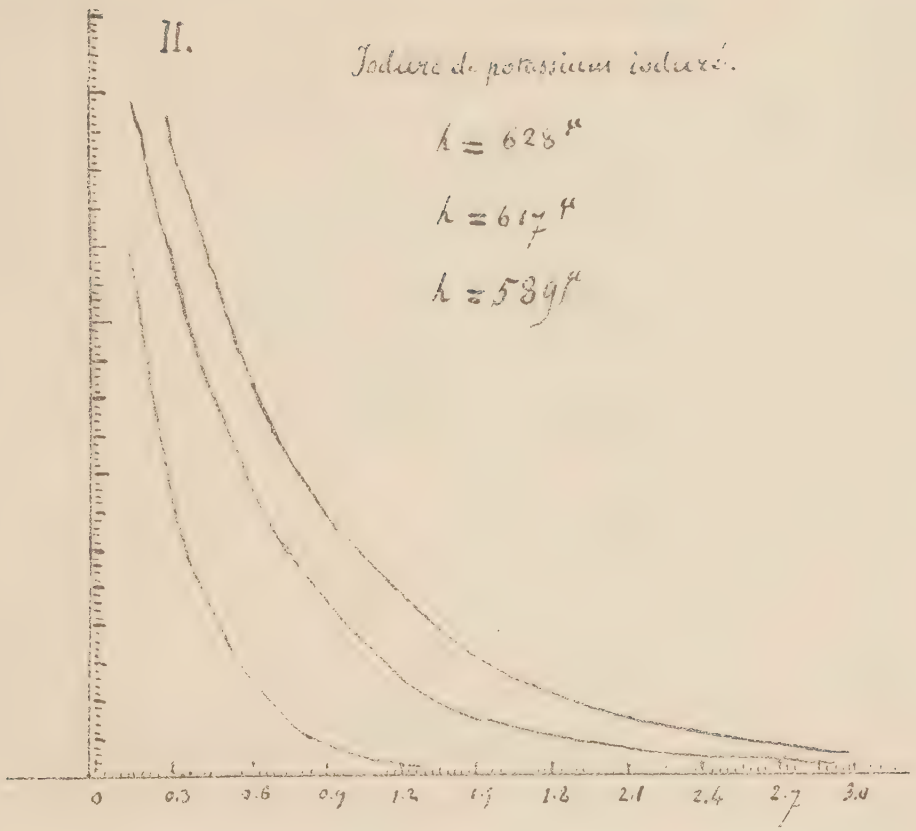
$\lambda = 543^{\mu} \ldots \frac{1}{a} = \frac{1}{1,0174}$

$\lambda = 536^{\mu} \ldots \frac{1}{a} = \frac{1}{1,0216}$

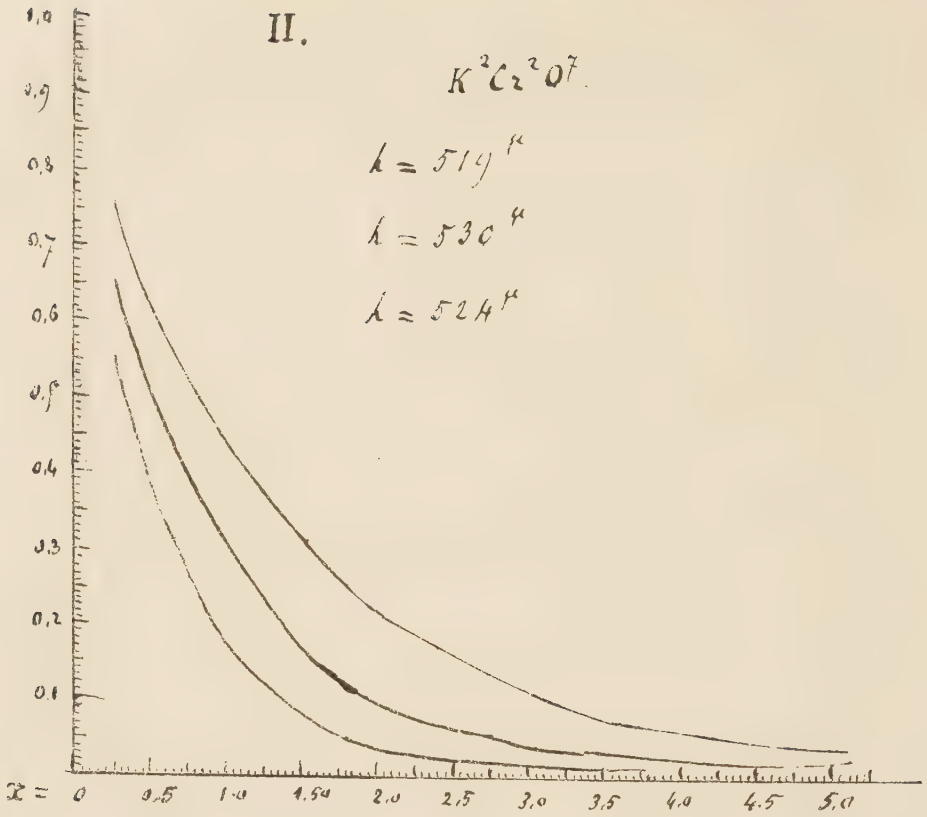
$\lambda = 530^{\mu} \ldots \frac{1}{a} = \frac{1}{1,0255}$

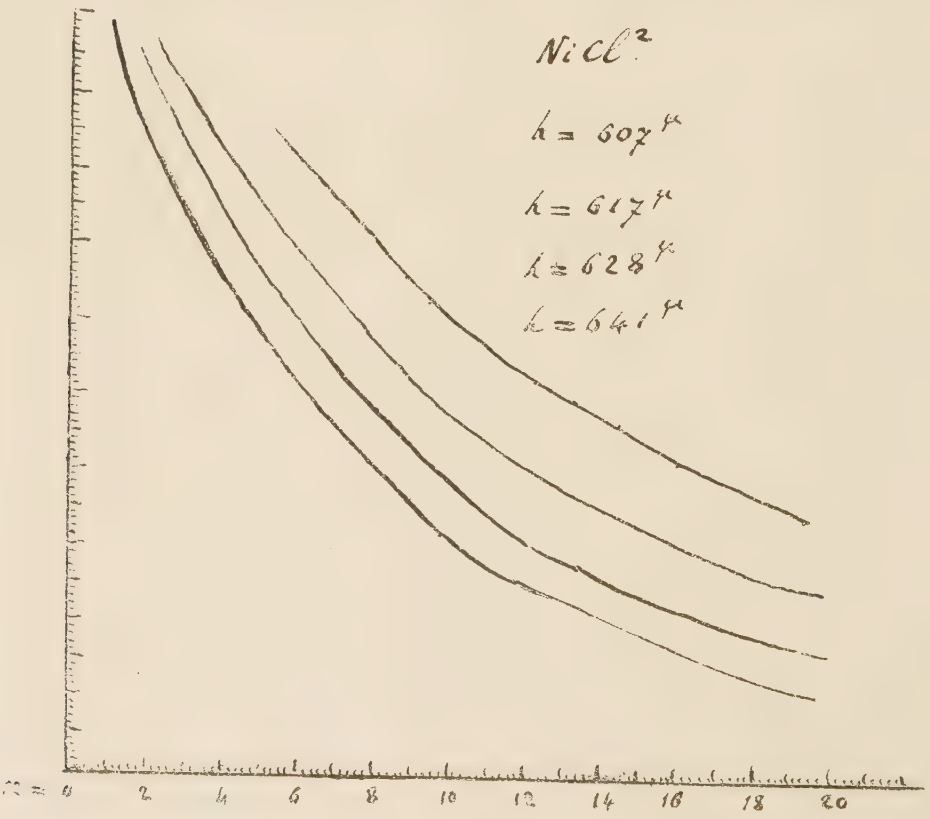
$\lambda = 524^{\mu} \ldots \frac{1}{a} = \frac{0}{1,03}$




II.
Iodure de potassium iodaré.
λ = 628 μ
λ = 617 μ
λ = 589 μ
0
0.3
0.6
0.9
1.2
1.5
1.8
2.1
2.4
2.7
3.0

II.


$K^2Cr^2O^7$
$\lambda = 514\,\mu$
$\lambda = 530\,\mu$
$\lambda = 524\,\mu$
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
x = 0 0,5 1,0 1,50 2,0 2,5 3,0 3,5 4,0 4,5 5,0


$NiCl^2$
$\lambda = 607\,\mu$
$\lambda = 617\,\mu$
$\lambda = 628\,\mu$
$\lambda = 641\,\mu$
x = 0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20

été de même pour le même sel, à l'égard des λ 536, 530, 524, avec les valeurs moyennes $\frac{1}{1,0216}$ $\frac{1}{1,0255}$ $\frac{1}{1,03}$ pour les coefficients de transmission respectifs.

Les autres dissolutions essayées se sont d'ailleurs comportées d'une façon analogue. Parmi elles, l'iodure de potassium ioduré a manifesté les écarts les plus prononcés. Voici, à l'appui, entre autres, une série de déterminations relatives au λ 617 : I, 3 gr. ; KI, 10 gr. dans 100^{cc} de liqueur.

x	$\frac{1}{a^x}$	$\log a$	$\frac{1}{a}$
30^{mèr}	0,0039	0,0802	$\frac{1}{1,203}$
27	0,0071	0,0796	$\frac{1}{1,201}$
24	0,014	0,0773	$\frac{1}{1,194}$
21	0,022	0,0787	$\frac{1}{1,198}$
18	0,045	0,0748	$\frac{1}{1,188}$
15	0,073	0,0758	$\frac{1}{1,190}$
12	0,13	0,0738	$\frac{1}{1,185}$
9	0,223	0,0724	$\frac{1}{1,181}$
6	0.395	0.0674	$\frac{1}{1,167}$
3	0.692	0,0533	$\frac{1}{1,13}$

Ici le coefficient $\frac{1}{a}$ n'est évidemment pas une constante.

La dilution l'affaiblit d'une manière continue.

La loi des concentrations n'est donc pas une logarithmique; elle est plutôt exprimable, ainsi du reste que les lois physiques réputées simples, par une série indéfinie. Le premier terme de la série est ici $\frac{1}{a^x}$. L'influence des autres termes sera plus ou moins considérable suivant les circonstances; le cas où elle sera nulle représente une limite; une dissolution colorée s'en rapprochera plus ou moins suivant sa nature et son état actuel de dilution; les écarts seront d'autant plus accentués que celle-ci sera plus grande. Dans les applications analytiques, il faudra prendre ces écarts en considération, et, autant que possible, opérer avec des dissolutions de concentration suffisante. L'emploi de concentrations ou d'épaisseurs capables de réduire l'intensité émergente de 1/2 à 1/5 de l'intensité incidente, a d'ailleurs déjà été recommandé (1).

J'appelle *optiquement simple* une dissolution dans laquelle le dissolvant ne modifierait pas les coefficients de transmission de la substance dissoute. La loi de transmission d'une telle dissolution serait une fonction logarithmique de la concentration.

La planche II donne les courbes des intensités lumineuses transmises, en fonction des concentrations, pour diverses solutions et diverses longueurs d'onde λ, avec les coefficients moyens de transmission respectifs.

(1) Am zweckmæssigsten verwendet man bei solchen Versuchen Concentrationen oder Schichtendicken, die das Licht auf 1/2-1/5 der Ursprünglichen Intensität reduciren. (Practische Spectralanalyse, Von Vogel, Nœrdlingen, 1877, s. 352.).

V.

Loi générale de la transmission.

L'exponentielle qui lie l'intensité lumineuse I transmise par une dissolution colorée, *opliquement simple*, à son épaisseur *e* et à sa *concentration x* (poids de matière colorante dans 1 c.c. de solution) est:

$$I = \frac{1}{a^{ex}}$$

On peut donc maintenir constante l'intensité transmise I, en rendant constant lui-même le produit *ex ;* il suffit pour cela de faire varier en raison inverse l'épaisseur et la concentration de la dissolution de la substance. On a alors en effet:

$$I = \frac{1}{a^{ex}} = \frac{1}{a^{nx\frac{e}{n}}} = \text{const.}$$

Mais on peut considérer $\frac{1}{a^{nx\frac{e}{n}}}$ comme l'intensité lumineuse transmise à travers l'épaisseur $\frac{e}{n}$ par un milieu ayant $\frac{1}{a^{nx}}$ pour coefficient de transmission. Cela revient à regarder le dissolvant et la substance dissoute comme constituant un milieu physique homogène. Le coefficient de transmission de ce milieu varie proportionnellement avec la concentration. Appelons-le *coefficient de transmission de la dissolution.* Il importe de ne pas le confondre avec celui de la substance dissoute. Ce dernier est une constante ; l'autre ne peut avoir qu'une valeur actuelle.

S'agit-il d'une dissolution optiquement simple de 2, 3.... substances colorées, dénuées d'action optique réciproque, la loi générale de l'absorption revêt les expressions respectives

$$I = \frac{1}{a^{ex}\, b^{ey}}$$

$$I = \frac{1}{a^{ex}\, b^{ey}\, c^{ez}}$$

Coefficient d'extinction. — Bunsen a appelé *coefficient d'extinction* la constante $\log a$. En exprimant celle-ci en fonction de l'intensité I transmise et de l'épaisseur e du milieu, on a la relation

$$\log a = \frac{-\log I}{e}$$

ou en choisissant l'épaisseur ε qui ne transmet qu'un dixième de l'intensité incidente

$$\log a = \frac{1}{\varepsilon}$$

De là la faculté de définir le coefficient d'extinction comme le logarithme négatif de l'intensité transmise par l'unité d'épaisseur, ou comme l'inverse de l'épaisseur qui transmet un dixième de l'intensité incidente.

S'agit-il d'une dissolution optiquement simple, de concentration quelconque x, il faut distinguer *le coefficient d'extinction de la substance dissoute* et *le coefficient d'extinction de la dissolution elle-même.* Ces deux coefficients sont loin d'être identiques ; le premier étant

$$\log a$$

le deuxième est

$$\log a^x$$

La valeur de celui-ci est donc égale à la valeur de l'autre

élevée à une puissance représentée par la concentration de la liqueur. A l'inverse du coefficient d'extinction de la matière dissoute, qui est une constante pour un λ déterminé, le coefficient d'extinction d'une dissolution n'a qu'une valeur actuelle, fonction logarithmique de la concentration.

Détermination des coefficients d'extinction et de transmission des corps.

On mesure au spectrophotomètre pour le λ voulu, diverses valeurs de I pour autant de valeurs arbitraires de *ex*. Des résultats trouvés on déduit $\log a$ et $\frac{1}{a}$ par le calcul.

Exemple : bichromate de potassium : $\lambda = 530\ \mu$

ex	$I = \frac{1}{a^{ex}}$	$\log a$	$\frac{1}{a}$
370	0,027	0,0042	$\frac{1}{1,0098}$
330	0,04	0,0042	$\frac{1}{1,0098}$
286	0,055	0,0044	$\frac{1}{1,01023}$
259	0,07	0,0045	$\frac{1}{1,0105}$
222	0,105	0,0044	$\frac{1}{1,01023}$
185	0,16	0,0043	$\frac{1}{1,0100}$
148	0,21	0,0046	$\frac{1}{1,0107}$
111	0,31	0,0046	$\frac{1}{1,0107}$
74	0,44	0,0048	$\frac{1}{1,01116}$
37	0,605	0,0058	$\frac{1}{1,0135}$
18,5	0,759	0,0064	$\frac{1}{1,0149}$
	Moyenne.....	0,0047	$\frac{1}{1,0104}$

Erreur moyenne d'une détermination $=\sqrt{\frac{0,00000501}{10}} = \pm 0,001413$

— — du résultat $=\sqrt{\frac{0,00000501}{110}} = \pm 0,00014816$

— probable d'une détermination $=0,6745.0,001413=0,000942$

— — du résultat $=0,6745.0,0001482=0,00009875$

VI.

Spectres d'absorption et analyse spectrale qualitative.

Le seul mode parfait de représentation graphique (1) des spectres d'absorption, consiste dans la construction de courbes, ayant les λ pour abcisses et les intensités pour ordonnées. Les courbes ainsi obtenues limitent, avec les axes des coordonnées, des surfaces que j'appelle *surfaces spectrales*. Celles-ci mesurent l'intensité totale de l'ensemble des radiations transmises.

Je distingue les spectres ainsi représentés, en *actuels* et en *normaux* ou *typiques*, suivant que les ordonnées sont $\frac{1}{a^{ex}}$ ou $\frac{1}{a}$

La planche III représente un certain nombre de spectres actuels et la planche IV le spectre normal du bichromate de potassium.

Les avantages de ce mode de représentation sont évidents.

Les courbes et les surfaces spectrales normales sont absolument caractéristiques des corps, et constituent un moyen d'analyse qualitative de premier ordre. Grâce à elles, il est possible de distinguer directement, l'une de l'autre, deux substances même très voisines quant à leur absorption (hé-

(1) Herschel avait déjà employé ce mode de représentation (Traité de la lumière, traduction française, t. I. p. 293). Il prenait pour abscisses les différentes couleurs du spectre et pour ordonnées, les intensités r^e o^e...v^e; il obtenait ainsi les courbes, *emblèmes* des milieux colorés d'épaisseur e; une *droite*, parallèle à l'axe des abcisses, était *l'emblème* d'un milieu incolore.

moglobine et picrocarminate d'ammoniaque, oxyhémoglobine et carboxyhémoglobine, etc.) (1).

La comparaison des courbes spectrales permet de composer des systèmes, avec lesquels on peut admettre ou éliminer tels ou tels groupes de λ. Il suffit, pour atteindre le but, de tamiser la lumière de la source à travers un milieu convenablement composé, ou des milieux superposés convenablement choisis; l'emploi des dissolutions colorées est très recommandable au triple point de vue de l'homogénéité parfaite, de la variété considérable et de la faculté que l'on a de graduer l'intensité transmise, en modifiant à volonté l'exposant *ex*.

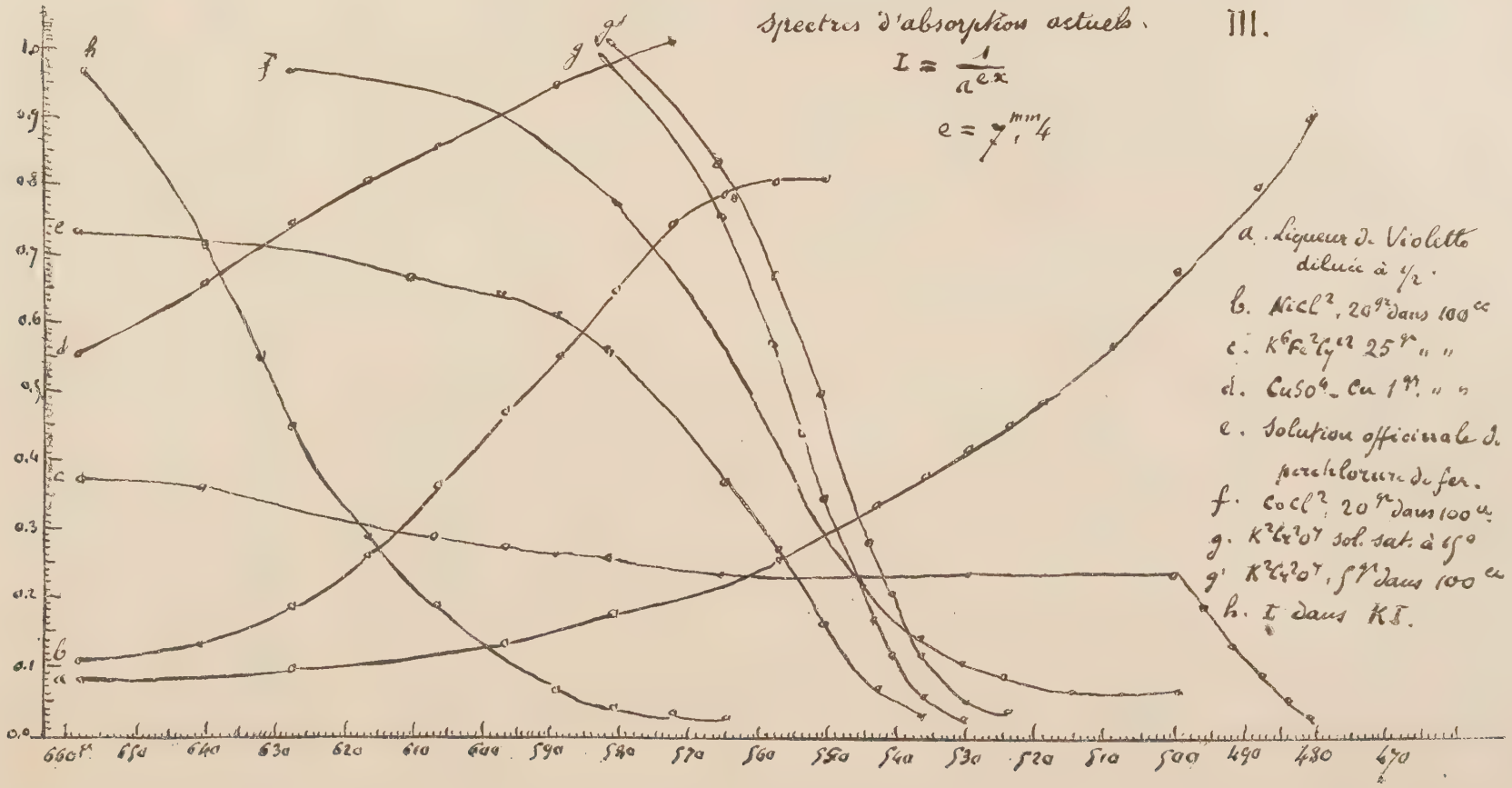
Lorsque les matières colorantes ne sont pas susceptibles de modifications réciproques (sels de même genre et d'espèce différente: $CoCl^2 + NiCl^2$, etc.), on peut les dissoudre dans un véhicule commun.

Les spectres de la planche III appartiennent à des substances dont l'absorption est unilatérale. Le sulfate de cuivre, le chlorure de nickel, la liqueur cupro-potassique, agissent sur l'extrémité la moins réfrangible du spectre ; leur action, d'abord intense, s'affaiblit continûment, mais plus ou moins vite, à mesure que la longueur d'onde devient plus petite.

Le ferrocyanure de potassium, le bichromate de potassium, le chlorure de cobalt, le chlorure ferrique, l'iodure de potassium ioduré, etc., éteignent l'extrémité la plus réfrangible. L'absorption d'abord complète, diminue ensuite avec plus ou moins de rapidité à mesure que la longueur d'onde augmente.

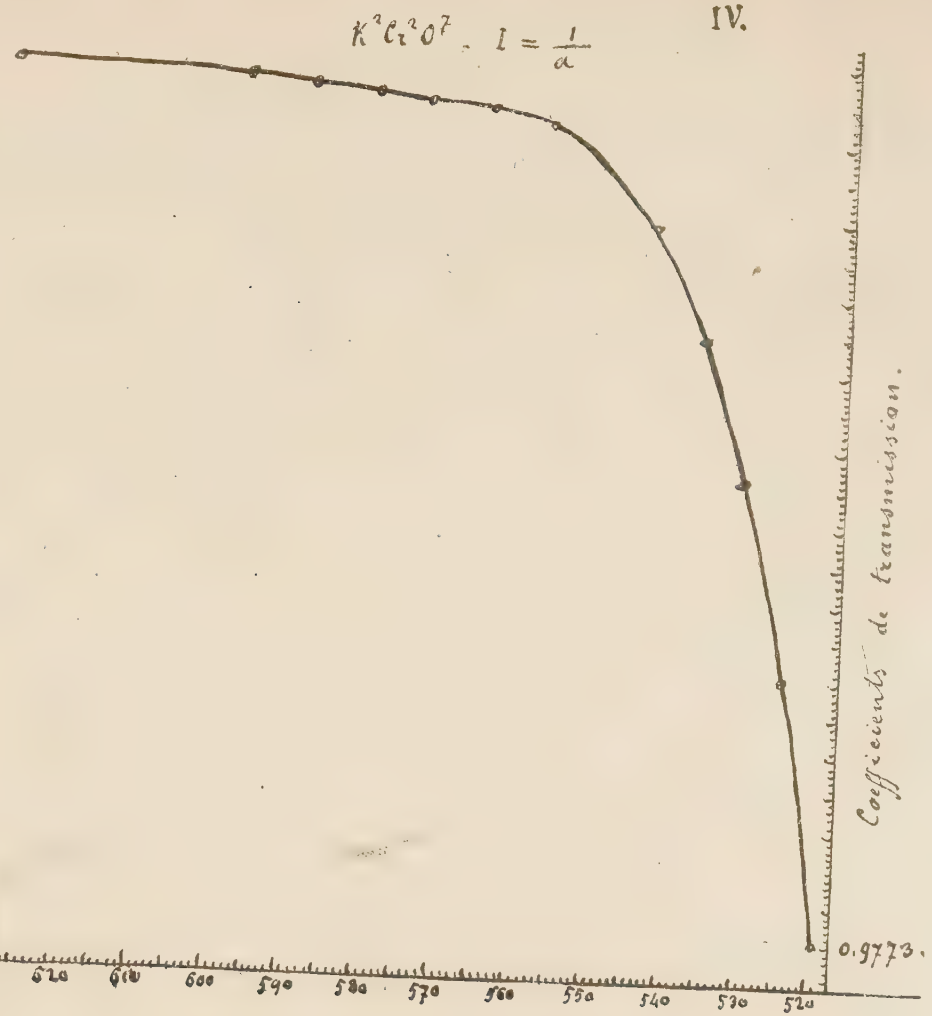
Le spectre du bichromate de potassium est digne de remarque: la courbe spectrale de ce corps est presque une

(1) Je poursuis la construction des spectres d'absorption des diverses substances colorées, notamment des matières colorantes des divers liquides de l'organisme.


Spectres d'absorption actuels. III.
$I = \frac{1}{a^{ex}}$
$e = \frac{mm}{7,4}$
a. Liqueur de Violette diluée à 1/2.
b. $NiCl^2$, 20 gr dans 100 cc
c. $K^6Fe^2Cy^{12}$ 25 gr " "
d. $CuSO^4$ - Cu 1 gr. " "
e. Solution officinale de perchlorure de fer.
f. $CoCl^2$ 20 gr dans 100 cc
g. $K^2Cr^2O^7$ sol. sat. à 15°
g' $K^2Cr^2O^7$, 5 gr dans 100 cc
h. I dans KI.
660 650 640 630 620 610 600 590 580 570 560 550 540 530 520 510 500 490 480 470

IV.

λ	$\frac{1}{a}$
628 $\mu\mu$	0,9997
597	0,9995
589	0,9993
581	0,9991
573	0,9989
565	0,9987
557	0,9985
550	0,9963
543	0,9959
536	0,9931
530	0,9895
524	0,9842
519	0,9773



droite très peu inclinée sur l'axe des ordonnées ; aussi l'intensité tombe-t-elle brusquement : voisine de 1 (pour *ex* = 370) à 580 μ, elle est déjà à peu près nulle à 530 μ. Le bichromate de potassium coupe pour ainsi dire le spectre en deux parties : il laisse passer la moins réfrangible ; il éteint l'autre.

Entre autres applications de ce fait, on en tire parti pour monochromatiser la flamme sodique produite par un brûleur de Bunsen.

La courbe spectrale du ferrocyanure de potassium (*ex* = 1875), très voisine de l'axe des abcisses à 480 μ, s'élève rapidement jusqu'à 500 μ, puis court horizontalement jusque vers 565 μ et à partir de là monte insensiblement, suivant une droite très inclinée, jusqu'aux limites du spectre visible.

La loi générale de l'absorption par les dissolutions colorées optiquement simples, établit entre les intensités de 2 λ quelconques, transmises par des dissolutions de 1 ou de 2, 3... substances absorbantes, dénuées de réaction optique réciproque, les relations respectives :

$$\frac{\log I}{\log I'} = \frac{\log a}{\log a'}$$

$$\frac{\log I}{\log I'} = \frac{x \log a + y \log b}{x \log a' + y \log b'}$$

$$\frac{\log I}{\log I'} = \frac{x \log a + y \log b + z \log c}{x \log a' + y \log b' + z \log c'}$$

. . . . . .

Dans le cas d'une seule matière colorante, le rapport des logarithmes des intensités est donc indépendant de la concentration ; il est constant, comme quotient de deux constantes.

Dans le cas de plus d'une matière colorante, ce rapport dépend généralement des concentrations ; mais il n'en dépend pas d'une façon absolue.

Supposons, par exemple, une dissolution de deux substances absorbantes. Pour que le rapport des logarithmes des intensités devienne indépendant des concentrations, il suffit que

$$\frac{\log a}{\log a'} = \frac{\log b}{\log b'} = k$$

condition réalisée lorsque

$$\frac{a}{b} = \left(\frac{a'}{b'}\right)^k .$$

Il n'est donc pas absolument permis d'affirmer que :

« Dieses Verhalten (le rapport des coefficients d'extinction) »gibt uns ein werthvolles Hülfsmittel um entscheiden zu »können, ob in einem gefärbten Sekrete die Färbung von »einem einzigen Pigment abhängt oder nicht (1).»

Ou que « si un liquide examiné sous des concentrations »variables, fournit dans deux régions spectrales des coeffi»cients d'extinction, dont le rapport est constant, ce liquide »ne contient qu'une seule matière colorante (2).»

(1) Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren und zur quantitativen chemischen Analyse. Von Dr Karl Vierordt. Tübingen. 1873, s. 156.

(2) Des procédés de dosage de l'hémoglobine, par E. Lambling, Nancy, 1882, p. 128

VII.

Analyse spectrale quantitative.

1° *Par le spectroscope.*

Si, observant simultanément dans un même λ, deux dissolutions d'une même substance de concentrations x et x' différentes, on donne aux épaisseurs e et e' les valeurs particulières qui rendent égales les intensités transmises, on a

$$I = \frac{1}{a^{ex}}$$

$$I = \frac{1}{a^{e'x'}}$$

d'où $$ex = e'x'$$

Il suffit donc de donner à e' x' une valeur connue, en observant une liqueur titrée sous une épaisseur déterminée, et de chercher ensuite la valeur de e qui produit l'égalité d'intensité pour en déduire x

$$x = x' \frac{e'}{e}$$

Point n'est besoin d'un spectrophotomètre; un simple spectroscope peut remplir les conditions voulues, savoir :

Isoler une région spectrale déterminée ; permettre la comparaison de deux plages contiguës éclairées par le même λ, affaibli d'un côté à travers la liqueur titrée, de l'autre à travers la solution de concentration x.

Divers moyens permettent d'isoler une région spectrale déterminée. Le meilleur consiste à munir d'une fente oculaire le spectroscope, dont on construit ensuite la courbe des longueurs d'onde. A défaut de fente oculaire, on peut cher-

cher à monochromatiser la lumière par absorption préalable à travers un ou des milieux superposés convenablement choisis, ou se servir de la flamme sodique si le λ 589 μ convient à la substance examinée.

Pour la comparaison des intensités transmises, il importe de se servir d'une source unique éclairant la demi-fente libre directement, et la demi-fente recouverte par réflexion sur un prisme auxiliaire à réflexion totale. On interpose sur le trajet des rayons qui se rendent à chacune des demi-fentes les cuves remplies d'eau distillée, et on constate d'abord, ou on produit au besoin l'égalité d'intensité sur les deux plages correspondantes isolées sur les deux spectres juxtaposés. On interpose ensuite au lieu d'eau, d'une part la liqueur titrée, de l'autre la solution de concentration inconnue, on produit l'égalité d'intensité en faisant varier l'épaisseur de la solution et on lit cette épaisseur.

Il n'est pas indispensable d'opérer sur des solutions d'une même substance ; on peut doser spectroscopiquement une dissolution colorée en la comparant optiquement à une liqueur normale quelconque, pourvu que les coefficients de transmission de l'une et de l'autre pour le λ employé soient connus. On a,en effet, dans le cas d'égalité des intensités lumineuses transmises :

$$I = \frac{1}{a^{ex}} = \frac{1}{b^{e'x'}}$$

d'où

$$a^{ex} = b^{e'x'}$$

$$x = x' \frac{e'}{e} \frac{log\ b}{log\ a}$$

Une substance dont l'absorption s'étendrait sur la totalité du spectre, pourrait servir de terme de comparaison universel. A cet effet, je propose, et je fais construire pour en faire prochainement l'essai, un dispositif analogue au compensateur de Soleil. Il consistera essentiellement en deux prismes d'obsidienne, mobiles l'un devant l'autre ; une graduation spéciale donnera l'épaisseur actuelle de l'ensemble. Pour plus de commodité, on pourra constituer un système unique des deux prismes absorbants et du prisme à réflexion totale placé sur l'une des demi-fentes. Je fais construire un prisme composé, dont la figure 2 représente une section parallèle à la fente sur laquelle il sera appliqué. Cette section est un parallèlogramme, dont les angles aigus sont de 45°. Les coupes des prismes d'obsidienne sont représentés par des hâchures. La figure montre la marche des rayons lumineux. Emanés de la source, placée à une distance convenable suivant l'axe du collimateur, ils pénètrent dans l'une des demi-fentes à travers la cuve, dans l'autre demi-fente à travers le prisme composé. Dans l'intérieur de celui-ci, ils traversent l'épaisseur variable ε d'obsidienne. L'arête q du prisme composé, très nette, établit une contiguité parfaite entre les deux spectres, condition indispensable pour une comparaison précise.

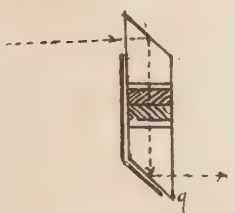


Fig. 2

L'emploi du prisme absorbant sera naturellement précédé de l'établissement de son spectre d'absorption normal, c'est-à-dire de la détermination spectrophotométrique de ses coefficients de transmission en fonction des λ. On vérifiera son homogénéité, en construisant pour un λ déterminé la courbe des intensités transmises en fonction des épaisseurs : *l'équation* de cette courbe devra être une exponentielle.

Le titrage spectroscopique d'une solution colorée au moyen du prisme absorbant, repose sur les égalités

$$I = \frac{1}{a^{ex}} = \frac{1}{\alpha^{\varepsilon}}$$

dans lesquelles a et α sont des quantités connues par des déterminations spectrophotométriques préalables.

On en déduit:

$$x = \frac{\varepsilon}{e} \frac{log\ \alpha}{log\ a}$$

La seule détermination expérimentale à effectuer actuellement est donc l'épaisseur d'obsidienne, qui produit l'égalité d'intensité lumineuse des deux régions spectrales considérées.

Le procédé est applicable aux mélanges: il suffit de produire l'égalité d'intensité des plages pour autant de λ différents qu'il y a de substances à doser. Cela fournit en effet un système de n équations à n inconnues.

Supposons, par exemple, un mélange de deux substances dont les coefficients de transmission aux λ, λ' sont $\frac{1}{a}$ et $\frac{1}{a'}$ pour l'une, $\frac{1}{b}$ et $\frac{1}{b'}$ pour l'autre; on aura:

$$\frac{1}{\alpha^{\varepsilon}} = \frac{1}{a^{ex}\, b^{ey}}$$

$$\frac{1}{\alpha'^{\varepsilon'}} = \frac{1}{a'^{ex}\, b'^{ey}}$$

Posant $\frac{1}{\alpha^{\varepsilon}} = c$, $\frac{1}{\alpha'^{\varepsilon'}} = c'$ et prenant les logarithmes:

$$log\ c = -\ ex\ log\ a - ey\ log\ b$$
$$log\ c' = -\ ex\ log\ a' - ey\ log\ b'$$

d'où

$$x = \frac{1}{e} \frac{\log \mathrm{I}' \log b - \log \mathrm{I} \log b'}{\log a \log b' - \log b \log a'}$$

$$y = \frac{1}{e} \frac{\log \mathrm{I} \log a' - \log \mathrm{I}' \log a}{\log a \log b' - \log b \log a'}$$

2. Par les colorimètres.

Lorsqu'on fait passer de la lumière composée à travers une dissolution colorée, chaque λ éprouve une absorption spéciale; l'intensité transmise totale est égale à la somme des intensités individuelles. Pour deux dissolutions de concentrations différentes de la même substance, on a

$$\mathrm{I} = \frac{1}{a^{ex}} + \frac{1}{a'^{ex}} + \frac{1}{a''^{ex}} + \ldots\ldots = \Sigma \frac{1}{a^{ex}}$$

$$\mathrm{I}' = \frac{1}{a^{e'x'}} + \frac{1}{a'^{e'x'}} + \frac{1}{a''^{e'x'}} + \ldots\ldots = \Sigma \frac{1}{a^{e'x'}}$$

et si, réglant ex et $e'x'$, on produit l'égalité d'intensité,

$$\Sigma \frac{1}{a^{ex}} = \Sigma \frac{1}{a^{e'x'}}$$

d'où

$$x = x' \frac{e'}{e}$$

Tel est le principe de la plupart des colorimètres (Collardeau, Duboscq, Wolff, etc.).

Quelquefois on donne aux deux cuves la même épaisseur et on produit l'égalité d'intensité en diluant le liquide le plus coloré (colorimètre de Houton-Labillardière, etc.).

Il faut que la lumière qui traverse les deux cuves provienne d'une même source, sans quoi l'égalité des intensités

transmises n'aurait pas pour conséquence nécessaire la constance du produit ex.

A l'inverse de ce qui a lieu quand on se sert de lumière monochromatique, il faut aussi que la substance employée comme terme de comparaison, ait le même spectre normal que la dissolution à doser. Aussi doit-on se servir d'une liqueur titrée de même nature que cette dernière, et non de substances solides ou liquides ayant des spectres plus ou moins analogues.

Soient en effet un étalon arbitraire et une dissolution colorée. Eclairons-les par une source commune, et recevons sur deux plages contiguës les intensités transmises.

$$J = \frac{1}{\alpha^{\varepsilon}} + \frac{1}{\alpha'^{\varepsilon}} + \ldots\ldots = \Sigma \frac{1}{\alpha^{\varepsilon}}$$

$$I = \frac{1}{a^{ex}} + \frac{1}{a'^{ex}} + \ldots\ldots = \Sigma \frac{1}{a^{ex}}$$

S'il était possible de réaliser l'égalité de ces intensités, on aurait

$$\Sigma \frac{1}{\alpha^{\varepsilon}} = \Sigma \frac{1}{a^{ex}}$$

Il suffirait alors d'opérer sur une liqueur titrée, pour connaître empiriquement *l'équivalent d'absorption k* de l'étalon.

$$k = \frac{e}{\varepsilon} x$$

Pour doser ensuite une dissolution de même nature, on n'aurait qu'à chercher les épaisseurs e et ε de la liqueur et de l'étalon, capables d'égaliser l'illumination des plages et à déduire x de l'équation ci-dessus.

Mais si l'œil apprécie la moindre différence d'intensité de deux plages contiguës éclairées par le même λ ou par des

lumières de composition identique, il apprécie d'autant plus mal cette différence que la composition des deux lumières comparées est plus différente. Or, cette composition est toujours plus ou moins différente quand on ne se sert pas pour étalon d'une solution normale de la substance à doser.

L'incertitude qui affecte alors la détermination de l'équivalent d'absorption de l'étalon se retrouve dans les dosages que l'on tenterait à son aide.

3. Par le spectrophotomètre.

La mesure spectrophotométrique de l'intensité lumineuse I, transmise à travers une épaisseur déterminée e par une dissolution colorée de concentration x, permet de calculer cette concentration si d'avance on connaît le coefficient de transmission $\frac{1}{a}$ relatif au λ employé.

L'exponentielle

$$I = \frac{1}{a^{ex}}$$

donne en effet

$$\log I = -ex \log a$$

d'où

$$(1) \quad x = \frac{-\log I}{e} \frac{1}{\log a}$$

Pour obtenir x, il suffit donc de multiplier par la constante $\frac{1}{\log a}$ le rapport du logarithme négatif de l'intensité trouvée I à l'épaisseur employée e.

Vierordt a présenté la chose sous une autre forme, en partant de ce qu'il a appelé les *rapports d'absorption :* l'expression du coefficient d'extinction d'une dissolution en fonction de celui de la substance dissoute

$$\alpha = log\ a^x$$

impliquant la proportionnalité entre le premier et la concentration, permet d'écrire

$$x = A\alpha.$$

C'est précisément à la constante A que Vierordt donne le nom de rapport d'absorption.

Les rapports d'absorption étant supposés connus, la simple détermination spectrophotométrique du coefficient d'extinction d'une dissolution conduit à celle de sa concentration.

Il suffit d'exprimer A et α en fonction du coefficient d'extinction de la substance dissoute pour tomber sur une identité qui mène à la formule (1):

$$x = log\ a^x \frac{x}{log\ a^x} = log\ a^x \frac{1}{log\ a} = -\frac{log\ i}{e} \frac{1}{log\ a}$$

La méthode est applicable aux mélanges : on n'a qu'à effectuer, dans des λ différents, autant de mesures d'intensités que de substances différentes à doser. On obtient ainsi un système de n équations à n inconnues qu'il suffit ensuite de résoudre.

Soient par exemple deux substances: $\frac{1}{a}, \frac{1}{a'}$ et $\frac{1}{b}, \frac{1}{b'}$ leurs coefficients de transmission pour les longueurs d'onde λ et λ', on a

$$I = \frac{1}{a^{ex} b^{ey}}$$

$$I' = \frac{1}{a'^{ex} b'^{ey}}$$

d'où

$$-ex \log a - ey \log b = \log \mathrm{I}$$
$$-ex \log a' - ey \log b' = \log \mathrm{I}'$$

d'où

$$x = \frac{1}{e} \frac{\log \mathrm{I}' \log b - \log \mathrm{I} \log b'}{\log a \log b' - \log b \log a'}$$

$$y = \frac{1}{e} \frac{\log \mathrm{I} \log a' - \log \mathrm{I}' \log a}{\log a \log b' - \log b \log a'}$$

VIII.

Aptitude de l'œil à percevoir des différences d'intensités lumineuses.

L'analyse spectrale quantitative est en définitive une opération photométrique: toujours, en effet, il faut égaliser l'illumination (1) de deux plages. De l'aptitude de l'œil à saisir une différence d'intensité lumineuse dépend donc l'exactitude des dosages spectraux.

Cette aptitude de l'œil dépend-elle de la nature, du nombre, de l'intensité des λ ?

Mes expériences n'ont pas été faites dans cette direction. Cependant les nombreuses mesures que j'ai effectuées dans diverses régions spectrales peuvent fournir certaines indications.

En effet, les angles d'où j'ai déduit les intensités sont des moyennes de plusieurs déterminations. Or, les différences entre les intensités déduites des moyennes angulaires et les intensités déduites des angles extrêmes, constituent précisément une mesure de l'aptitude en question.

Voici en exemple une série de déterminations :

1) L'intensité lumineuse en un point d'un spectre est exprimée par l'intégrale

$$k \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i d\lambda$$

$i =$ intensité du rayon de longueur d'onde λ émis par la source.
$k =$ Coefficient qui dépend de la construction de l'appareil et de la perte de lumière par absorption et réflexion ;
$\lambda_1, \lambda_2 =$ deux longueurs d'onde telles, qu'une source qui émettrait seulement ces deux rayons, donnerait dans le spectre deux raies en contact dont le bord commun passerait par le point considéré (Goui. Compt. rend., 83, p. 269, 1876).

$\lambda = 628^{\mu}$

$CuSO^4$,5 aq: 2 gr. dans 100^{cc} de solution

α'	α	i	i'	δ
8°50' 8°50'	8°50'	0,048	0,048	0,000
9°38' 9°15' 9°35'	9°25'	0,055	0,052	0,003
10° 10°17' 10°17'	10°12'	0,064	0,060	0,004
11°6' 10°55' 10°40'	10°58'	0,073	0,069	0,004
12° 11°45' 12°	11°55'	0,087	0,083	0,004
13° 12°30' 12°50'	12°47'	0,098	0,094	0,004
13°40' 13°30'	13°35'	0,110	0,1098	0,0002
14°25' 15° 15°15' 14°50'	14°52'	0,130	0,125	0,005
16°8' 15°50'	15°59'	0,150	0,149	0,001
17°40' 18°50' 17°35'	17°37'	0,186	0,182	0,004
18°55' 19°30' 18°40' 19°20'	19°8'	0,215	0,206	0,009
21°30' 21°55' 21°55'	21°47'	0,275	0,269	0,006
23° 23°30'	22°45'	0,300	0,294	0,006
27°25' 27°	27°12'	0,420	0,413	0,007
31°30' 31°30'	29°	0,471	0,471	0,000
32°50' 33° 32°55'	32°55'	0,588	0,590	0,001
35°15' 35'10'	35°12'	0,665	0,667	0,002
39°15' 38°10' 38°30'	38°38'	0,779	0,765	0,014
42° 42°45' 42°25' 42°30'	42°25'	0,916	0,895	0,021

α' = angles lus.

α = moyenne des lectures.

i = intensité correspondante à α.

i' = — — la valeur de α' qui diffère le plus de α.

$\delta = i - i'$.

L'inspection des valeurs de δ montre que pour $\lambda = 628^{\mu}$ l'œil est susceptible de percevoir une différence d'intensité qui reste comprise entre $\frac{1}{1000}$ et $\frac{9}{1000}$ tant que l'intensité transmise est inférieure à 0,70 environ, mais qui augmente ensuite $\left(\frac{14}{1000}, \frac{21}{1000}\right)$ à mesure que l'intensité transmise tend vers l'unité.

Des observations analogues avec des dissolutions diverses sur les λ 654, 641, 628, 617, 607, 589, 550, 543, 536, 530, 524, 519, m'ont donné des résultats semblables.

D'où il résulte que l'aptitude de mon œil à égaliser l'illumination de deux plages contiguës éclairées par le même λ est fonction de la valeur absolue de l'intensité, d'abord à peu près constante et d'environ $\frac{1}{200}$, elle diminue ensuite quand celle-ci augmente.

En ce qui concerne l'influence de la nature du λ, elle ne m'a pas paru appréciable dans le champ du moins de mes observations (1). Mais j'ai cru constater que la région spectrale qui me permettait de prolonger le plus mes observations avec le moins de fatigue était le vert.

Si l'emploi de la lumière blanche ne permet pas d'égaliser l'illumination de deux plages avec une approximation supérieure à $\frac{1}{64}$ (Bouguer) ou à $\frac{1}{100}$ (Fechner), on voit que l'emploi d'une lumière homogène est susceptible d'une exactitude plus grande.

(1) Lamanski (*Grafe's Archiv. f. ophtalmologie*, Bd. 17) donne pour la sensibilité de son œil pour les différences d'intensité lumineuse : dans le violet $\frac{1}{109}$, dans le bleu $\frac{1}{212}$, dans le vert $\frac{1}{286}$, dans le jaune $\frac{1}{286}$, dans l'orangé $\frac{1}{782}$, dans le rouge $\frac{1}{70}$

IX.

Conclusions (1).

La loi de la transmission de la lumière par les milieux diaphanes en fonction de leur épaisseur est exprimée par une logarithmique.

La transmission de la lumière par les dissolutions colorées est exprimable, en fonction des épaisseurs et des concentrations, par une série dont le premier terme $\frac{1}{a^{ex}}$, *bien que toujours très prépondérant, ne suffit pas seul à représenter en général la loi complète du phénomène. L'influence des autres termes, sans être la plupart du temps bien manifeste, n'est généralement pas nulle; elle dépend de la nature de la substance dissoute et de sa dilution; elle est surtout sensible pour les dilutions considérables. L'équation*

$$I = \frac{1}{a^{ex}} \quad (1).$$

représente donc une loi limite.

La constance du rapport des logarithmes des intensités de deux radiations différentes transmises par une liqueur ne suffit pas absolument pour affirmer qu'elle ne contient qu'une seule matière dissoute. La probabilité en faveur d'une substance unique augmente évidemment avec le nombre des déterminations faites dans des régions spectrales différentes.

Les coefficients de transmission en fonction des λ constituent autant de constantes physiques des corps.

Les courbes et les surfaces spectrales sont caractéristiques des corps.

(1) Les conclusions qui me sont personnelles sont distinguées par des caractères italiques.

La mesure spectrophotométrique de l'intensité d'une radiation transmise par une dissolution OPTIQUEMENT SIMPLE, *permettrait de calculer la concentration de celle-ci avec une exactitude qui n'aurait d'autres limites que la sensibilité de l'œil et la perfection de l'appareil. De fait, l'exactitude du dosage est fonction aussi des écarts que, dans les conditions actuelles, la dissolution examinée présente avec la loi logarithmique* (1).

L'égalité, obtenue au spectroscope, de deux portions correspondantes et étroites des surfaces spectrales actuelles d'un étalon et d'une dissolution quelconque, permet de calculer dans les limites sus-indiquées la concentration de celle-ci.

Le choix d'un étalon unique, d'épaisseur variable, dont l'absorption s'étendrait sur la totalité du spectre, et dont les coefficients de transmission en fonction des longueurs d'onde auraient été préalablement mesurés, dispensant de l'emploi de liqueurs normales plus ou moins faciles à obtenir ou à conserver, rendrait la méthode plus simple et plus rapide.

L'exécution de n déterminations spectrophotométriques dans n λ différents, permet le dosage simultané de n substances coexistant dans une dissolution à l'état de simple mélange.

L'égalisation, au colorimètre, des deux surfaces spectrales actuelles d'une dissolution titrée et d'une dissolution quelconque de la même substance absorbante, permet de doser cette dernière. La substitution d'un étalon arbitraire à la liqueur normale, conduit à un résultat d'autant moins certain, que les surfaces spectrales à comparer sont plus différentes de forme.

Les procédés spectroscopiques sont plus exacts que les procédés colorimétriques, parce que l'œil reconnaît mieux l'égalité d'intensité de deux plages illuminées par un λ unique que par un mélange de λ.

La sensibilité de mon œil m'a paru indépendante de la région spectrale observée; fonction de l'intensité transmise, elle a été approximativement de 1/200 tant que celle-ci était inférieure à environ 0,60 de l'intensité incidente, pour tomber rapidement au-delà.

FIN.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 20 mars 1886.
Le Recteur de l'Académie,
Correspondant de l'Institut,
G. CHANCEL.

Vu et approuvé :
Montpellier, le 20 mars 1886.
Le Doyen,
A. CASTAN.

TABLE

Pages

Préface 5

I. Introduction 7

II. Disposition expérimentale 14

III. Loi des épaisseurs 20

IV. Loi des concentrations 24

V. Loi générale de la transmission par les dissolutions optiquement simples 31

Coefficients d'extinction 32

Détermination des coefficients d'extinction et de transmission 33

VI. Spectres d'absorption et analyse spectrale qualitative 35

VII. Analyse spectrale quantitative 40

1 par le spectroscope 40

2 par le colorimètre 43

3 par le spectrophotomètre 45

VIII. Aptitude de l'œil à percevoir des différences d'intensité lumineuse 48

IX. Conclusions 51

SERMENT.

En présence des Maîtres de cette École, de mes chers condisciples et devant l'effigie d'Hippocrate, je promets et je jure au nom de l'Être suprême, d'être fidèle aux lois de l'honneur et de la probité dans l'Exercice de la Médecine. Je donnerai mes soins gratuits à l'indigent, et n'exigerai jamais un salaire au-dessus de mon travail. Admis dans l'intérieur des maisons, mes yeux ne verront pas ce qui s'y passe ; ma langue taira les secrets qui me seront confiés, et mon état ne servira pas à corrompre les mœurs ni à favoriser le crime. Respectueux et reconnaissant envers mes Maîtres, je rendrai à leurs enfants l'instruction que j'ai reçue de leurs pères.

Que les hommes m'accordent leur estime si je suis fidèle à mes promesses ! Que je sois couvert d'opprobre et méprisé de mes confrères si j'y manque !